

XVI Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов"
(с международным участием)

СБОРНИК ТРУДОВ
конференции

1 - 4 октября 2019 г.

ИМЕТ РАН
Москва 2019

УДК 539.3/.6+ 544+ 546.03
ББК 24,1+ 24.5
Р76

Ф50 XVI Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». Москва. 1 - 4 октября 2019 г. / Сборник трудов. – М: ИМЕТ РАН, 2019, 425.

В сборнике материалов опубликованы тезисы докладов XVI Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», содержащие результаты фундаментальных исследований в области наук о материалах, включающих разработку физико-химических основ создания металлических и композиционных наноматериалов и нанотехнологий, керамики, интерметаллидов. В конференции приняли участие молодые научные сотрудники и аспиранты академических институтов, Государственных научных центров, а также студенты Высших учебных заведений России. Сборник предназначен для научных работников, специалистов, аспирантов, работающих в области наук о материалах, а также может быть полезен студентам старших курсов Высших учебных заведений.

Материалы опубликованы в авторской редакции.

Сборник материалов доступен на сайте www.m.imetran.ru

Организаторы конференции:

Российская академия наук,

Министерство науки и высшего образования РФ,

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,

Совет молодых ученых РАН,

Совет молодых ученых ИМЕТ РАН

ISBN 978-5-6043996-0-6

9 785604 399606

Председатель – Ю.В. Цветков (ИМЕТ РАН, Москва)

Члены оргкомитета:
В.С. Комлев (ИМЕТ РАН, Москва) - зам. председателя
И.О. Банных (ИМЕТ РАН, Москва) - зам. председателя
А.С. Анохин (ИМЕТ РАН, Москва) - зам. председателя
Н.Д. Бахтеева (ИМЕТ РАН, Москва) - ученый секретарь
М.И. Алымов (ИСМАН, Черноголовка)
В.Ф. Балакирев (ИМЕТ УрО РАН, Екатеринбург)
О.А. Банных (ИМЕТ РАН, Москва)
В.Г. Бамбуров (ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург)
С.М. Баринов (ИМЕТ РАН, Москва)
К.Е. Борисов (Департамент науки и технологий Минобрнауки России)
В.М. Бузник (ГНЦ ВИАМ, Москва)
В.А. Чантурия (ИПКОН РАН, Москва)
Г.С. Бурханов (ИМЕТ РАН, Москва)
П.А. Витязь (Президиум НАНБ, Беларусь)
А.Е. Гвоздев (ТГПУ, Тула)
С.А. Герасимов (МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва)
С.В. Гнеденков (ИХ ДВО РАН, Владивосток)
Ю.Г. Горбунова (ИОНХ РАН; ИФХЭ РАН, Москва)
Ф.В. Гречников (СГАУ, Самара)
К.В. Григорович (ИМЕТ РАН, Москва)
Е.А. Гудилин (МГУ, Москва)
В.В. Гусаров (СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург)
Б.И. Долгушин (НИИ КО РОНЦ им. Н.Н. Блохина, Москва)
А.В. Иванов (ОАО ВНИИХТ, Москва)
В.К. Иванов (ИОНХ РАН, Москва)
В.М. Иевлев (ВГУ, Воронеж; МГУ, Москва)
А.Д. Изотов (ИОНХ РАН, Москва)
А.Ф. Ильющенко (ГНПО порошковой металлургии, Беларусь)
Е.Н. Каблов (ГНЦ ВИАМ, Москва)
С.А. Клименко (Ин-т сверхтвердых материалов НАНУ, Украина)
А.В. Кнотько (МГУ, Москва)
В.П. Колотов (ГЕОХИ РАН, Москва)
А.Г. Колмаков (ИМЕТ РАН, Москва)
А.П. Ласковнев (Президиум НАНБ, Беларусь)
Е.А. Левашов (НИТУ МИСиС, Москва)
Л.И. Леонтьев (Президиум РАН, Москва)
А.В. Лукашин (МГУ, Москва)
А.Н. Луценко (ГНЦ РФ ВИАМ, Москва)
Г.М. Луковкин (МГУ, Москва)
В.И. Лысак (ВолгГТУ, Волгоград)
Н.З. Ляхов (ИХТТМ СО РАН, Новосибирск)
L. Matlakhova (State University of the North Fluminense Darcy Ribeiro, Бразилия)
В.П. Мешалкин (РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва)
А.И. Николаев (ИХТРЭМС КНЦ РАН, Апатиты)
А.Г. Падалко (ИМЕТ РАН, Москва)
А.В. Панин (ИФПМ СО РАН, Томск)
А.А. Парфенов (ВНИИНМ им. А.А. Бочвара, Москва)
В.К. Попов (ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва)

Р.Н. Ризаханов (ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша», Москва)
С.Е. Сакипова (КарГУ им. Е.А. Букетова, Казахстан)
К.К. Сейтказинова (ЮКГУ им. М. Ауезова, Казахстан)
А.К. Скуратов (ФГБНУ "Дирекция НТП", Москва)
A. Shoshenskiy (Air Liquide Welding, Франция)
А.О. Терентьев (ИОХ РАН, Москва)
О.Н. Фомина (ИМЕТ РАН, Москва)
T. Hailing (General Research Institute for Non-ferrous Metals, КНР)
М.Л. Хейфец (НАНБ, Беларусь)
А.Ю. Цивадзе (ИФХЭ РАН, Москва)
A. Čiuplys (Kaunas University of Technology, Литва)
Б.Б. Чайванов (НИЦ "Курчатовский институт", Москва)
С.А. Чижик (Президиум НАНБ, Беларусь)
М.Ф. Чурбанов (ИХВВ РАН, Нижний Новгород)
Е.В. Юртов (РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва)
В.С. Юсупов (ИМЕТ РАН, Москва)
А.А. Ярославов (МГУ, Москва)
А.Б. Ярославцев (ИОНХ РАН, Москва)

Программный комитет конференции:
А.С. Анохин — председатель
И.О. Банных — зам. председателя
И.Ж. Бунин (ИПКОН РАН, Москва)
И.Г. Куликова (ИМЕТ РАН, Москва)
А.С. Лысенков (ИМЕТ РАН, Москва)
Е.В. Тодорова (ИМЕТ РАН, Москва)
Д.В. Просвирнин (ИМЕТ РАН, Москва)
М.Е. Пруцков (ИМЕТ РАН, Москва)
М.А. Севостьянов (ИМЕТ РАН, Москва)
Н.С. Сергеева (МНИОИ им. П.А. Герцена, Москва)
Ю.Б. Тютькова (ИМЕТ РАН, Москва)

Локальный комитет конференции:
К.В. Сергиенко (ИМЕТ РАН, Москва)
Т.А. Вомпе (ИМЕТ РАН, Москва)
М.А. Федотов (ИМЕТ РАН, Москва)
А.С. Атмаджиди (ИМЕТ РАН, Москва)
И.В. Кульбакин (ИМЕТ РАН, Москва)
М.Ш. Хасанов (ИМЕТ РАН, Москва)
Д.В. Зиновеев (ИМЕТ РАН, Москва)
Ю.В. Зобков (ИМЕТ РАН, Москва)
М.Д. Ларионов (ИМЕТ РАН, Москва)
Н.А. Епифанов (ИМЕТ РАН, Москва)
С.В. Горбунов (ИМЕТ РАН, Москва)
Т.О. Оболкина (ИМЕТ РАН, Москва)

СОДЕРЖАНИЕ

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ ... 21
Иванников А.Ю.
ФИЗИКО-ХИМИЯ ПРОЦЕССА РЕЗИСТИВНОГО НАГРЕВА С ОДНОВРЕМЕННЫМ ПОВЕРХНОСТНЫМ ПЛАСТИЧЕСКИМ ДЕФОРМИРОВАНИЕМ ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ ... 21
Севостьянов М.А.
РАЗРАБОТКА ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ ДЛЯ МЕДИЦИНСКИХ ИМПЛАНТАТОВ ... 21
Федотов А.Ю.
СОЗДАНИЕ ПЕРСОНАЛИЗИРОВАННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ИМПЛАНТАТОВ НА ОСНОВЕ ОКТАКАЛЬЦИЕВОГО ФОСФАТА ... 23

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ ... 25

СЕКЦИЯ 1 «СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ВЫСОКОПРОЧНЫХ И НАНОСТРУКТУРНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ»
Агуреев Л.Е.
НИКЕЛЕВЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ЯДЕРНЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УСТАНОВОК ... 25
Апостолова М.О.
АНАЛИЗ СПЕКТРОВ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА СВЕРХУПРУГОЙ ТВЕРДОЙ УГЛЕРОДНОЙ ФАЗЫ, ПОЛУЧЕННОЙ ПОД ДАВЛЕНИЕМ ИЗ ФУЛЛЕРЕНОВ ... 26
Базлов А.И.
ФАЗОВОЕ РАССЛОЕНИЕ В АМОРФНОМ СПЛАВЕ $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Fe_5A_{l0}$ в ПРОЦЕССЕ ТЕРМОДЕФОРМАЦИОННОЙ ОБРАБОТКИ ... 27
Белецкий Е.Н.
ТРЕЩИНОСТОЙКОСТЬ МАЛОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ С СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ ... 29
Булахтина М.А.
ОСОБЕННОСТИ ДЕНДРИТНОЙ ЛИКВАЦИИ В МОНОКРИСТАЛЛАХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ Ni_3Al, ЛЕГИРОВАННЫХ Cr, Mo, W, Ti, Co и Re ... 30
Вомпе Т.А.
ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ФОРМИРОВАНИЕ МАГНИТНЫХ ГИСТЕРЕЗИСНЫХ СВОЙСТВ МАГНИТОТВЕРДОГО СПЛАВА 28Х10КВ ... 33
Воркачев К.Г.
ВЛИЯНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ γ→α ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОСЛЕ НЕПРЕРЫВНОГО ОХЛАЖДЕНИЯ В ДОЭВТЕКТОИДНОЙ СТАЛИ ФЕРРИТНО-ПЕРЛИТНОГО КЛАССА НА МЕХАНИЗМ ХРУПКОГО РАЗРУШЕНИЯ ... 34
Галышев С.Н.
СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ С АЛЮМИНИЕВОЙ МАТРИЦЕЙ И УГЛЕРОДНЫМ ВОЛОКНОМ ... 36
Гидиятуллина И.И.
ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ ТЕРМООБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОПРОЧНЫХ МАРТЕНСИТОСТАРЕЮЩИХ СТАЛЕЙ. ... 37
Горбунов С.В.
ТЕРМОКОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ДИЛАТАЦИЯ МЕМБРАННОГО СПЛАВА Pd-8 МАС.% Pb ... 39
Гусев А.Д.
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ ОБЛАСТЕЙ Л63 ПОСЛЕ ЛАЗЕРНОЙ РЕЗКИ ... 39
Демина В.Д.
ИСПЫТАНИЯ МНОГОСЛОЙНОГО НАГРЕВАТЕЛЯ С МИНИМАЛЬНЫМ ГАЗОВЫДЕЛЕНИЕМ ДЛЯ ЗЕРКАЛ ТЕЛЕСКОПА КОСМИЧЕСКОГО БАЗИРОВАНИЯ ... 41
Жакиев Н.А.
МЕХАНИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ ПРИ ИЗМЕЛЬЧЕНИИ ТВЕРДЫХ МАТЕРИАЛОВ ... 42
Занаева Э.Н.

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА МАГНИТОМЯГКОГО СПЛАВА $Fe_{84}B_8P_{3.5}Si_{1.5}Mo_2Cu_1$ 44
Затеев М.Л.
УСТАЛОСТНЫЕ ИСПЫТАНИЯ НА ИЗГИБ ТОНКИХ ПРОВОЛОК ИЗ НИКЕЛИДА ТИТАНА (Ti-Ni) 45
Карелин Р.Д.
ОСОБЕННОСТИ НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ПОЛОСЫ ПРИ ПРОДОЛЬНОЙ ПРОКАТКЕ В ГЕЛИКОИДАЛЬНЫХ ВАЛКАХ 47
Корчинский Н.А.
ИЗУЧЕНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА 3Д СТРУКТУРЫ АРМИРОВАНИЯ ПОСЛЕ ИСПЫТАНИЙ В ВЫСОКОЭНТАЛЬПИЙНОМ ГАЗОВОМ ПОТОКЕ 48
Костина В.С.
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СВАРКИ АЗОТСОДЕРЖАЩЕЙ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ С ~ 0,6% АЗОТА 49
Кутепов С.Н.
КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ КОМБИНИРОВАННЫХ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ 51
Кутепов С.Н.
КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ В АГРЕССИВНЫХ ГАЗОВЫХ СРЕДАХ 53
Лукин Е.И.
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОРРОЗИОННОСТОЙКОЙ АЗОТОСОДЕРЖАЩЕЙ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ 03Х17АН11Ф 54
Лукина И.Н.
ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СВЕРХУПРУГОГО УГЛЕРОДА 55
Лунев В.А.
ПОВЫШЕНИЕ ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ НИЗКОУГЛЕРОСТНЫХ СТАЛЕЙ БЛАГОДАРЯ СТРУКТУРНЫМ ПРЕВРАЩЕНИЯМ В ХОДЕ РОТАЦИОННОЙ КОВКИ 57
Луцкая С.А.
КОРРОЗИОННОСТОЙКИЕ ЖАРОПРОЧНЫЕ СПЛАВЫ ДЛЯ ЛОПАТОК ГТУ 59
Матвеева Н.С.
НИКЕЛЕВЫЕ ПОКРЫТИЯ ПРИ ДВУХСТАДИЙНОМ РЕЖИМЕ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ 60
Мурадян С.О.
РАЗРАБОТКА НОВЫХ КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ ВЫСОКОПРОЧНЫХ СТАЛЕЙ ДЛЯ ДОБЫЧИ НЕФТИ И ГАЗА 62
Намжилов Б.О.
СТРУКТУРА, ТЕКСТУРА, МЕХАНИЗМЫ ДЕФОРМАЦИИ И ПЛАСТИЧНОСТЬ МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ МА8 И МА12 ПОСЛЕ РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ 62
Плегунова С.В.
АГРЕГАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЦИНКА В БУФЕРНОМ РАСТВОРЕ 64
Прилипко Е.А.
О ВЗАИМОСВЯЗИ ФИЗИЧЕСКИХ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАЛОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ ПРИ РАСТЯЖЕНИИ 66
Синев И.О.
ОБ ИЗМЕНЕНИИ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ МАЛОУГЛЕРОДИСТОЙ И НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛЕЙ В ПРОЦЕССЕ ДЕФОРМАЦИИ 69
Стаханова Я.А.
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РЕЖИМОВ ЛАЗЕРНОЙ РЕЗКИ НА ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА ПОВЕРХНОСТИ СПЛАВА Д16Т 70
Степанов Л.И.
УСТАЛОСТНЫЕ СВОЙСТВА TRIP-СТАЛЕЙ 71
Терентьев А.В.
ВЛИЯНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ КАРБИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА СПЕКАНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТЫХ ТВЁРДЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА 73

Токмачева-Колобова А.Ю.
ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО СОСТАВА НИКЕЛИДА ТИТАНА ПРИ ДИНАМИЧЕСКОМ НАГРУЖЕНИИ 75
Федотов Д.Ю.
ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА И ТОКА НА ПРОЦЕСС ПОЛЗУЧЕСТИ ЛЕНТОЧНЫХ ОБРАЗЦОВ АМОРФНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ 76
Фролова М.Г.
КЕРАМИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ SiC/SiC_f, ПОЛУЧЕННЫЕ ГОРЯЧИМ ПРЕССОВАНИЕМ СВС ПОРОШКА КАРБИДА КРЕМНИЯ. 77
Хабибуллина И.А.
ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ В БЫСТРОЗАКАЛЁННЫХ АМОРФНЫХ ЛЕНТАХ СПЛАВА TiNi–TiCu ПРИ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ 78
Чистова Т.В.
ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИЙ ПРОДУКТОВ КОНВЕРСИИ МЕТАНОЛА НА ПОВЕРХНОСТИ МЕМБРАНЫ Pd-40 МАС.% Cu 79
Шустов В.С.
ПРОНИЦАЕМОСТЬ ВЫСОКОПОРИСТОГО НИКЕЛЯ, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ СПЕКАНИЯ-РАСТВОРЕНИЯ 80

СЕКЦИЯ 2 «РАЗВИТИЕ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ И МОДЕЛИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ»
Аверкиев И.К.
ИССЛЕДОВАНИЕ ЛОКАЛЬНОЙ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ ЖЕЛЕЗА ПОСЛЕ ОБЛУЧЕНИЯ ИОНАМИ АРГОНА И КИСЛОРОДА 83
Алпатов А.В.
ИЗУЧЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ГРАНУЛ ИНТЕРМЕТАЛЛИДА NiAl МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ АТОМИЗАЦИИ РАСПЛАВА 83
Андреева Н.А.
ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ МЕТОДАМИ ААС И АЭС С ИСП 85
Березнер А.Д.
НЕРАВНОМЕРНАЯ ПОЛЗУЧЕСТЬ ЛЕНТОЧНЫХ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ 86
Болотников А.И.
ПРИМЕНЕНИЕ ТЕОРИИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ К ОЦЕНКЕ ПОВРЕЖДЕННОСТИ КОНСТРУКЦИОННЫХ СТАЛЕЙ 88
Гордеев И.С.
ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ Si-Au и Si-Al НАНОЧАСТИЦ 90
Гостева Е.А.
ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ BET МЕТОДА ДЛЯ АНАЛИЗА МОРФОЛОГИИ ГПК - BAP СТРУКТУР 91
Денисенко Г.М.
ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ НА ТЕКСТУРУ, МИКРОСТРУКТУРУ И ПАРАМЕТРЫ ДЕФОРМИРУЕМОСТИ ЛИСТОВ ИЗ МАГНИЕВОГО СПЛАВА МА2-1ПЧ ПОСЛЕ ПОСЛЕДУЮЩЕЙ ТЕПЛОЙ ПРОКАТКИ 92
Карпова Е.С.
ИСПЫТАНИЯ ПРОВОЛОК ТОНКИХ СЕЧЕНИЙ ИЗ НИКЕЛИДА ТИТАНА TiNi 94
Кернер А.А.
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЖИДКОФАЗНЫХ СИСТЕМ С УЧАСТИЕМ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ МЕРКАПТАНОВ 95
Климашин А.А.
ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ PbO НА ОКИСЛЕНИЕ МЕДИ 96
Клявинек С.С.
МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТЕКЛОВАНИЯ ПЕРЕОХЛАЖДЕННОГО РАСПЛАВА Zr-Nb 97

Колянова А.С.
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЗАИМНЫХ РАЗОРИЕНТИРОВОК ИЗ ДАННЫХ EBSD-АНАЛИЗА И ИЗ ДАННЫХ ТЕКСТУРНОГО АНАЛИЗА 98
Королев М.П.
СПОСОБ ИЗУЧЕНИЯ ОСТАТОЧНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ ПЕРВОГО РОДА В КОМПОЗИТАХ, ПОЛУЧЕННЫХ СВАРКОЙ ВЗРЫВОМ 100
Левина А.В.
ОЦЕНКА ПОВРЕЖДЕННОСТИ МЕТОДОМ ИЗМЕРЕНИЯ АКУСТИЧЕСКИХ И МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МАТЕРИАЛА 101
Маркидонов А.В.
РАСЧЕТ ТЕПЛОЕМКОСТИ НАНОЧАСТИЦ Al, Au, Cu И Ni 102
Милютина Е.В.
ПЛАЗМОН-ИНИЦИИРУЕМАЯ МОДИФИКАЦИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК ЗОЛОТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИОДОНИЕВЫХ СОЛЕЙ 105
Овчинникова М.С.
АНАЛИЗ СТРУКТУРНОГО СТРОЕНИЯ АЛМАЗОВ ДЛЯ СИНТЕЗА CVD АЛМАЗНЫХ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕРМООБРАБОТКИ 106
Поликевич К.Б.
АНАЛИЗ МОДЕЛЕЙ ЗЕРНОГРАНИЧНОЙ ДИФФУЗИИ АЗОТА В МНОГОСЛОЙНЫХ МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА 108
Поломошнов П.Ю.
ПРИМЕНЕНИЕ ПРОГРАММНОГО КОМПЛЕКСА IMAGEJ В КАЧЕСТВЕ СОВРЕМЕННОГО МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКОГО СРЕДСТВА ДЛЯ АНАЛИЗА МИКРОСТРУКТУРЫ ВЫСОКОАЗОТИСТОЙ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ 05Х21АГ15Н8М2ФЛ 110
Романова К.А.
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПАРАМАГНИТНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК «ЯДРО/ОБОЛОЧКА» 112
Сапар Н.О.
ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА НАНОЧАСТИЦ НА МОРФОМЕТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОРОСТКОВ ПШЕНИЦЫ 113
Смирнова М.Н.
СИНТЕЗ $PbZr_{0,45}Ti_{0,55}O_3$ МЕТОДОМ СЖИГАНИЯ ГЕЛЯ 115
Судьин В.В.
АНАЛИЗ ИЗЛОМОВ И ДИНАМИЧЕСКИХ КРИВЫХ РАЗРУШЕНИЯ ДЛЯ ОЦЕНКИ НАДЕЖНОСТИ СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ 116
Сыроватко Ю.В.
РАСЧЕТ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ И КВАЗИКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗ ДЕКАГОНАЛЬНОГО КВАЗИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СПЛАВА Al-Co-Cu 117
Фаррахов Б.Ф.
ОПТИЧЕСКАЯ ДИФРАКЦИОННАЯ МЕТОДИКА КОНТРОЛЯ ТВЕРДОФАЗНОЙ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИМПЛАНТИРОВАННОГО КРЕМНИЯ 119

СЕКЦИЯ 3 «ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ И КОМПОЗИЦИОННЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ»
Cam T.S.
SYNTHESIS OF CERIUM (IV)/COPPER (II) OXIDE NANOCOMPOSITES VIA SOLUTION COMBUSTION SYNTHESIS AS HIGHLY EFFECTIVE CATALYSTS FOR CARBON MONOXIDE OXIDATION 121
Адршина Е.А.
ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ПОРОШКОВ $LaNiO_3$ 123
Власова Е.Н.
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК ГЛИКОЛЕЙ НА АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ ГИДРООБЕССЕРИВАНИЯ $NiMoP/Al_2O_3$ КАТАЛИЗАТОРОВ 125

Гуменникова Е.А.
ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ТКЛР ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ $NbSi_2$ И МЕТОДА СИНТЕЗА КЕРАМИКИ $(Mo_{1-x}Nb_x)Si_2$ 127
Данилин К.Д.
ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ $NbSi_2$ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КЕРАМИКИ $(Mo_{1-x}Nb_x)Si_2$ 129
Дергачева П.Е.
ИЗУЧЕНИЕ ПРОНИЦАЕМОСТИ ПО КИСЛОРОДУ КЕРАМИЧЕСКОГО КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ИНДИЯ И ВИСМУТА 130
Дюскина Д.А.
СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В СИСТЕМЕ CeO_2-Sm_2O_3 131
Загайнов И.В.
НАНОМАТЕРИАЛЫ $Cu_xMn_{0.1-x}Zr_{0.1}Ce_{0.8}O_2$ ДЛЯ ЭНЕРГЕТИКИ 133
Камалиева Р.Ф.
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КЛЕТОК КАРЦИНОМЫ ЛЕГКОГО ЧЕЛОВЕКА С НАНОТРУБКАМИ ГАЛЛУАЗИТА 134
Ким К.А.
ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СПЕКАЮЩЕЙ ДОБАВКИ В СИСТЕМЕ CaO-Al_2O_3 С ПОВЕРХНОСТЬЮ КЕРАМИКИ Si_3N_4 135
Кириллова Н.И.
ВЛИЯНИЕ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА НА ПЛОТНОСТЬ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ CeO_2, ДОПИРОВАННОГО Y_2O_3. 136
Ковалев И.А.
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ НИТРИДИЗАЦИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ТАНТАЛА 137
Комаров В.С.
ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ $BiMn_2O_5$ – Bi_2O_3 С ЖИДКОКАНАЛЬНОЙ ЗЕРНОГРАНИЧНОЙ СТРУКТУРОЙ 139
Кульбакин И.В.
КИСЛОРОДОПРОНИЦАЕМЫЕ МЕМБРАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ $Bi_2Ru_2O_7$ – $Bi_{1,6}Er_{0,4}O_3$ 139
Ланцев Е.А.
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА И СОСТАВА ИСХОДНЫХ ПОРОШКОВ НА КИНЕТИКУ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ WC-Co 140
Ларионов М.Д.
ПРОБЛЕМА СОЗДАНИЯ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИКИ ИЗ ОКСИНИТРИДА АЛЮМИНИЯ 140
Леонова Ю.О.
ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНОГО Al_2O_3 С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА ОБРАТНОГО ГЕТЕРОФАЗНОГО ОСАЖДЕНИЯ 142
Лукьянова О.А.
МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИТРИДА КРЕМНИЯ С РАЗЛИЧНЫМИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ОКСИДНЫМИ ДОБАВКАМИ 143
Львов Л.О.
КОМПАКТНЫЙ КАРБИД ЦИРКОНИЯ, ПОЛУЧЕННЫЙ МЕТОДОМ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО КОНСТРУИРОВАНИЯ 144
Майзик М.А.
ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК СЛОИСТЫХ СТРУКТУР НА ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ 145
Маклакова А.В.
СЛОЖНООКСИДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В СИСТЕМЕ Gd-Sr-Co-O: СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 147
Митиненко А.С.
ВЛИЯНИЕ КРЕМНЕЗЕМНОГО МОДУЛЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ЦЕОЛИТОВ MFI, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНО-МИКРОВОЛНОВЫМ МЕТОДОМ 148

Мостовая К.С.
СИНТЕЗ АЛЮМОМАГНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОПТИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ .. 149
Насакина Е.О.
ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СЛОИСТОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НИКЕЛИД ТИТАНА - ТАНТАЛ 151
Оболкина Т.О.
КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ZrO_2-Al_2O_3 С НИЗКОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ СПЕКАНИЯ..... 153
Огарков А.И.
РАЗРАБОТКА ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА НА ОСНОВЕ (Zr,U)N ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО РЕАКТОРА С ПРИМЕНЕНИЕМ ПОДХОДА ОКИСЛИТЕЛЬНОГО КОНСТРУИРОВАНИЯ 153
Пикурова Е.В.
СИНТЕЗ НАНОДИСПЕРСНЫХ КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИХ ПОРОШКОВ МЕТОДОМ СОЛЬВОТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ В УГЛЕВОДОРОДНЫХ МАСЛАХ ИНТЕРКАЛИРОВАННОГО α-$Co(OH)_2$ 154
Проничкин С.В.
РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ И СРЕДСТВ МНОГОКРИТЕРИАЛЬНОГО АНАЛИЗА УРОВНЯ ГОТОВНОСТИ ТЕХНОЛОГИЙ ОБРАБОТКИ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ 156
Рожина Э.В.
ОЦЕНКА ТОКСИЧНОСТИ ПЛАНАРНОЙ НАНОГЛИНЫ КАОЛИНА И НАНОПЛЕНОК ОКСИДА ГРАФЕНА IN VITRO..... 157
Рубцов И.Д.
ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ НА ОСНОВЕ КЕРАМИКИ ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОДОМ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО КОНСТРУИРОВАНИЯ..... 159
Рыжов А.П.
ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ β-ТКФ ИЗ КАЛЬЦИЙДЕФИЦИТНОГО ГИДРОКСИАПАТИТА, ДОПИРОВАННОГО ИОНАМИ МАРГАНЦА, С СООТНОШЕНИЕМ (Ca+Mn)/P = 1,5..... 160
Седов М.С.
ДВУСЛОЙНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ РАСПЛАВНО-ОКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ 162
Симоненко Т.Л.
ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЛИСТОВ NiO ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМ МЕТОДОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ В КАЧЕСТВЕ ПРЕКУРСОРА АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА НИКЕЛЯ 163
Смирнов С.В.
РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ 3D ПЕЧАТИ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ЦИФРОВОЙ ОБРАБОТКИ СВЕТА..... 164
Соловьева А.А.
РАЗРАБОТКА НОВЫХ МЕМБРАННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ВАНАДАТОВ НИКЕЛЯ И МЕДИ 166
Соснин К.В.
БИОИНЕРТНЫЕ ЭЛЕКТРОВЗРЫВНЫЕ ПОКРЫТИЯ СИСТЕМЫ Ti-Ta-N ДЛЯ МЕДИЦИНСКИХ ИМПЛАНТАТОВ..... 166
Столбова М.О.
АЛЬФА-СИАЛОНОВАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ПОРОШКОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА 168
Тайбарей Н.О.
МОНОКРИСТАЛЛЫ ZnO, ДОПИРОВАННЫЕ Sb, ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ p-ТИПА ПРОВОДИМОСТИ 169
Титов Д.Д.
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СПЕКАНИЯ МАГНИЙ-АЛЮМИНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ, ПОЛУЧЕННОЙ ИЗ ОРГАНОМАГНИЙОКСАНАЛЮМОКСАНОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ 170
Торопков Н.Е.
ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИТОВ PLA С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННОЙ МИНЕРАЛЬНОЙ ФАЗЫ ГИДРОКСИАПАТИТА В ФИЗИОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ 171

Фаляхов Т.М.
СПЕКТРАЛЬНАЯ ИЗЛУЧАТЕЛЬНАЯ СПОСОБНОСТЬ СВЕРХТУГОПЛАВКИХ КАРБИДОВ ГАФНИЯ И ЦИРКОНИЯ В ЖИДКОМ СОСТОЯНИИ 173
Фролов А.М.
ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ПАРОВ КАРБИДОВ ГАФНИЯ И ЦИРКОНИЯ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ СВЫШЕ 3500 К 174
Шелепин И.В.
КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ Gd-Bi-M-Ce-O (M = Cu, Zr, Ni, Co, Mn) 175

СЕКЦИЯ 4 «БИОМЕДИЦИНСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ»
Баранов О.В.
РАЗРАБОТКА КОМПОЗИЦИОННЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ АЛЬГИНАТА И ОКТАКАЛЬЦИЕВОГО ФОСФАТА 175
Баскакова М.И.
РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ БЕЗНИКЕЛЕВОГО СПЛАВА СИСТЕМЫ Ti-Nb-Zr МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ 176
Белоусова Н.А.
СФЕРИЧЕСКИЕ МИКРОШАРИКИ НА ОСНОВЕ ЧИСТОГО ОКСИДА ИТТРИЯ ДЛЯ ЯДЕРНОЙ МЕДИЦИНЫ ПРИ ЛЕЧЕНИИ НЕОПЕРАБЕЛЬНЫХ ВИДОВ РАКА ПЕЧЕНИ 178
Вагапова Е.А.
ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНО-КИНЕТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МИКРОПОШКОВ ДВУХФАЗНОГО ФОСФАТА КАЛЬЦИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО ИОНАМИ Nd^{3+}, ДЛЯ БИОМЕДИЦИНСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ 179
Глазов И.Е.
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ КАРБОНАТ-ГИДРОКСИАПАТИТ Б-ТИПА 180
Гольдберг М.А.
КОСТНЫЕ ЦЕМЕНТЫ И БИОКЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ МАГНИЯ И КАЛЬЦИЯ ... 182
Гудзь К.Ю.
РАЗРАБОТКА И ПОЛУЧЕНИЕ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ НИТРИДА БОРА, НАСЫЩЕННЫХ БАКТЕРИЦИДНЫМИ КОМПОНЕНТАМИ 183
Долинина Е.С.
ДИОКСИД КРЕМНИЯ КАК ОСНОВА ДЛЯ РАЗРАБОТКИ НОВОЙ ЛЕКАРСТВЕННОЙ ФОРМЫ ПРОТИВОВИРУСНОГО ВЕЩЕСТВА АЦИКЛОВИР 184
Ерзунов Д.А.
СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ФТАЛОЦИАНИНАТОВ d-ЭЛЕМЕНТОВ СО СЛОЖНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ НА ПЕРИФЕРИИ 185
Журбина Е.В.
ИЗУЧЕНИЕ ТРИБОЛОГИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ НИКЕЛИДА ТИТАНА В БИОЛОГИЧЕСКОЙ СРЕДЕ 186
Зобков Ю.В.
РАЗРАБОТКА БИОСОВМЕСТИМЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ПЕРСОНАЛИЗИРОВАННЫХ ИМПЛАНТАТОВ 188
Кириллова А.Д.
СОЗДАНИЕ МЕЛКОДИСПЕРСНОГО ТКАНЕСПЕЦИФИЧЕСКОГО МАТРИКСА ИЗ ДЕЦЕЛЛЮЛЯРИЗОВАННОГО СУСТАВНОГО ХРЯЩА 190
Конушкин С.В.
ИССЛЕДОВАНИЕ БИОСОВМЕСТИМОСТИ СПЛАВОВ Ti-Nb-Ta IN VITRO 192
Котяков А.А.
МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНОЙ КЕРАМИКИ МЕДОТОМ НАПРАВЛЕННОЙ ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ 194
Крохичева П.А.
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ БИОРЕЗОРБИРУЕМЫЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ МАГНИЙ-ГИДРОКСИАПАТИТ 194
Кудряшова А.А.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СВЕРХУПРУГОГО СПЛАВА Ti-Zr-Nb, ПОДВЕРГНУТОГО КОМБИНИРОВАННОЙ РОТАЦИОННОЙ КОВКЕ И ПОСЛЕДЕФОРМАЦИОННОМУ ОТЖИГУ 195
Ларин И.И.
РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ИСКУССТВЕННЫХ МЫШЦ НА ОСНОВЕ ЭФФЕКТА ПАМЯТИ ФОРМЫ В СВМПЭ 196
Лобжанидзе П.В.
ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ АЛЬГИНАТА И МАГНИЙ-ЗАМЕЩЁННЫХ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ 198
Мартыненко Н.С.
БИОДЕГРАДАЦИЯ И БИОСОВМЕСТИМОСТЬ МАГНИЕВОГО СПЛАВА WE43, УПРОЧНЕННОГО МУЛЬТИОСЕВОЙ ДЕФОРМАЦИЕЙ..... 199
Михайлова А.В.
ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ ОБРАЗЦОВ СПЛАВА TiNbTaZr..... 202
Михеева П.В.
КИНЕТИКА ДЕГРАДАЦИИ ОКТАКАЛЬЦИЙ ФОСФАТА В ФИЗИОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ 203
Морозова Я.А.
ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВА Ti-Nb-Ta-Zr..... 204
Никитина Ю.О.
ГИДРОКСИАПАТИТЫ, ДОПИРОВАННЫЕ ИОНАМИ МЕДИ И ЦЕРИЯ 205
Осипенко А.А.
СИНТЕЗ ГРАНУЛЬНЫХ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ЛЕЧЕНИЯ ГИПЕРХОЛЕСТЕРИНЕМИИ..... 207
Панкина А.П.
ИЗУЧЕНИЕ РЕЗОРБЦИИ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИОКСИБУТИРАТА И ЖЕЛАТИНА..... 208
Плющенко А.В.
ВЛИЯНИЕ pH НА ФЕРМЕНТАТИВНУЮ АКТИВНОСТЬ ХИМОТРИПСИНА, ИММОБИЛИЗОВАННОГО НА НАНОЧАСТИЦАХ СЕРЕБРА..... 210
Пономарева М.А.
ПОЛУЧЕНИЕ ПОРИСТОЙ БИОСОВМЕСТИМОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ 212
Попова М.М.
ГЕТЕРОСТРУКТУРНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ Fe_3O_4-Au ДЛЯ МАГНИТНОЙ ГИПЕРТЕРМИИ..... 213
Радькова Е.А.
ВЫСОКОПОРИСТЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТА 214
Савельева А.И.
БИОРЕЗОРБИРУЕМЫЕ ТРЁХМЕРНЫЕ МИНЕРАЛ - ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ДЕФЕКТОВ КОСТНОЙ ТКАНИ..... 215
Сергиенко К.В.
ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ СПЛАВА ГРУППЫ Ti-Ni-Ta ИММЕРСИОННЫМ МЕТОДОМ..... 216
Сергиенко К.В.
ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ СПЛАВА ГРУППЫ Ti-Nb-Ta-Zr ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ 218
Смирнов И.В.
ФОРМИРОВАНИЕ КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ТИТАНОВЫХ 3D КОНСТРУКЦИЯХ ПУТЕМ ОСАЖДЕНИЯ ИЗ РАСТВОРА..... 219
Солоненко А.П.
СИНТЕЗ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГИДРОСИЛИКАТОВ КАЛЬЦИЯ РАЗЛИЧНОГО СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА 220

Сударчикова М.А.
РАЗРАБОТКА БИОСОВМПЕСТИМОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ НАНОСТРУКТУРНОГО НИКЕЛИДА ТИТАНА С ПОВЕРХНОСТНЫМ СЛОЕМ ИЗ ТИТАНА 222
Тетерина А.Ю.
ДВУХСЛОЙНЫЕ БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ ПОРИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ АЛЬГИНАТА НАТРИЯ ДЛЯ ЗАМЕЩЕНИЯ КОЖНЫХ ПОКРОВОВ 223
Фетисова В.Э.
РАЗРАБОТКА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ И БИОПОЛИМЕРОВ, АДАПТИРОВАННЫХ К ТЕХНОЛОГИИ ПРОТОТИПИРОВАНИЯ ДЛЯ ЗАМЕЩЕНИЯ КОСТНО-ХРЯЩЕВЫХ ДЕФЕКТОВ 224
Филяков А.Д.
МОДЕЛЬ ФОРМИРОВАНИЯ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА «ПОКРЫТИЕ – ПОДЛОЖКА» ПРИ ЭЛЕКТРОВЗРЫВНОМ НАПЫЛЕНИИ БИОИНЕРТНЫХ ПОКРЫТИЙ..... 225
Хайрутдинова Д.Р.
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА АНИОН – ЗАМЕЩЕННОГО СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ..... 227
Царева А.М.
СОЗДАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ БИОСОВМЕСТИМОГО СПЛАВА Ti-Mo-Ta ДЛЯ МЕДИЦИНСКИХ ИМПЛАНТОВ 228
Чубрик А.В.
ГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭФИРЭФИРКЕТОНА ДЛЯ РЕКОНСТРУКТИВНОЙ ХИРУРГИИ..... 229
Шалина Е.П.
ФОРМИРОВАНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ МОДИФИКАЦИЙ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ В УСЛОВИЯХ ВАРЬИРУЕМЫХ ПАРАМЕТРОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ..... 231
Шлыкова А.А.
АЗОТИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ АМОРФНОГО МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СПЛАВА $Zr_{46}Cu_{46}Al_8$ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКИ 232

СЕКЦИЯ 5 «РАЗВИТИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОСНОВ НОВЫХ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ И ФОРМОВАНИЯ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ»
Абзалов Н.И.
ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКА ДВОЙНОГО КАРБИДА ТИТАНА-ХРОМА (Ti, Cr)C С МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ СВЯЗКОЙ МЕТОДОМ СВС ИЗ ГРАНУЛИРОВАННОЙ ШИХТЫ 235
Аверичев О.А.
СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ MAX-МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМЫ Ti-Al-C В РЕЖИМЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ 237
Асташов А.Г.
ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУР СИСТЕМЫ АЛЮМИНИЙ-БОР..... 238
Дорофеев А.А.
ВЛИЯНИЕ КОНСТРУКТИВНЫХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА СФЕРОИДИЗАЦИИ МИКРОПОРОШКОВ НАНОКОМПОЗИТОВ СИСТЕМЫ W-Ni-Fe В ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЛАЗМЕ ЭЛЕКТРОДУГОВОГО РАЗРЯДА..... 239
Завертяев И.Д.
ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ЭЛЕКТРОДУГОВОГО ПЛАЗМОТРОНА, ИСПОЛЬЗУЕМОГО ДЛЯ СФЕРОИДИЗАЦИИ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ. 241
Исаева Н.В.
ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ НА ОСНОВЕ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА 243
Калайда Т.А.
ИЗУЧЕНИЕ МОРФОЛОГИИ И СТРУКТУРЫ ПОРОШКОВ КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ СТАЛЕЙ 316L И 310L 244
Кирсанкин А.А.
ИЗУЧЕНИЕ МОРФОЛОГИИ И СТРУКТУРЫ СФЕРИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ ЖАРОПРОЧНЫХ СПЛАВОВ ЭП 648, ЭП 741 и HASTELLOY X 245
Котцов С.Ю.

ПОЛУЧЕНИЕ КСЕРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ КИСЛЫХ ФОСФАТОВ ЦЕРИЯ(IV) МЕТОДОМ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОЙ ЗАМЕНЫ РАСТВОРИТЕЛЯ 247
Лисафин А.Б.
ВЫСОКОЧАСТОТНАЯ ПЛАЗМЕННАЯ СФЕРОИДИЗАЦИЯ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ 247
Лухмырина Т.С.
НАНОЧАСТИЦЫ СЕРЕБРА, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ В РАСТВОРЕ ЛАУРИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ. 248
Мартинсон К.Д.
ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ РОМБИЧЕСКОЙ И ГЕКСАГОНАЛЬНОЙ МОДИФИКАЦИЙ ОРТОФЕРРИТА ТЕРБИЯ В УСЛОВИЯХ ГЛИЦИН-НИТРАТНОГО ГОРЕНИЯ И ИХ МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА..... 250
Синайский М.А.
ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОПОРОШКОВ ОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ Al_2O_3, Y_2O_3, HfO_2, ZrO_2, ПОЛУЧАЕМЫХ В ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЛАЗМЕ ЭЛЕКТРОДУГОВОГО РАЗРЯДА 251
Смирнов М.А.
ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКА НИКЕЛИДА ТИТАНА МЕТОДОМ ПЛАЗМЕННОЙ СФЕРОИДИЗАЦИИ 253
Смирнов С.А.
СВОЙСТВА СФЕРИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ КОРРОЗИОННОСТОЙКОЙ СТАЛИ 304L 254
Устюхин А.С.
МАГНИТНЫЕ ГИСТЕРЕЗИСНЫЕ СВОЙСТВА ПОРОШКОВЫХ МАГНИТОТВЕРДЫХ СПЛАВОВ Fe-30Cr-8Co И Fe-30Cr-16Co, СПЕЧЕННЫХ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРНЫХ РЕЖИМАХ 256
Фадеев А.А.
ОСОБЕННОСТИ ДИСПЕРСНОГО СОСТАВА НАНОПОРОШКОВ СИСТЕМЫ W-Ni-Fe, ПОЛУЧЕННЫХ В ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЛАЗМЕ ЭЛЕКТРОДУГОВОГО РАЗРЯДА..... 257

СЕКЦИЯ 6 «ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ОБРАБОТКИ ПЕРСПЕКТИВНЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ»
Александров А.А.
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ФТОРИДОВ В НИТРАТНЫХ РАСПЛАВАХ 258
Аликина Ю.А.
СИНТЕЗ СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ СО СТРУКТУРОЙ ГАЛЛУАЗИТА РАЗЛИЧНОЙ МОРФОЛОГИИ..... 260
Атанова А.В.
МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ САПФИРА И ФОРМИРОВАНИЕ ПЛАЗМОННЫХ НАНОЧАСТИЦ ПРИ ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННОМ ТЕРМОПЛАЗМОННОМ ЖИДКОСТНОМ СТРУКТУРИРОВАНИИ..... 261
Болоцкая А.В.
СВС-ЭКСТРУЗИЯ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Ti-B-Fe И ИХ МОДИФИЦИРОВАНИЕ НАНОПОРОШКОМ AlN..... 263
Борисова Т.Н.
КИНЕТИКА ТВЕРДОФАЗНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ПРИ СИНТЕЗЕ ЦЕОЛИТА ТИПА А 264
Бочарова И.В.
СИНТЕЗ ТВЕРДОГО ЭЛЕКТРОЛИТА $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГИДРОКСИДА ЛИТИЯ 265
Брюзгина А.В.
ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ И СВОЙСТВ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ФАЗ В СИСТЕМЕ Y – Fe – Co – O..... 267
Буча С.В.
ОЧИСТКА КОНЦЕНТРИРОВАННОГО СОЛЕВОГО РАСТВОРА ХЛОРИСТОГО НАТРИЯ ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ..... 269
Визнер А.С.
ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ СЛОЖНООКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ СО СЛОИСТОЙ СТРУКТУРОЙ . 270
Визнер А.С.

ИССЛЕДОВАНИЕ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В СИСТЕМЕ Y-Ca-Co-O ПРИ 900 ºС 271
Галишева А.О.
ПРОТОННЫЙ ТРАНСПОРТ В КАТИОНДОПИРОВАННЫХ СЛОЖНЫХ ОКСИДАХ НА ОСНОВЕ $BaLaInO_4$ 273
Галковский Т.В.
ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ УСЛОВИЙ НА ОСАЖДЕНИЕ ПЛЕНОК SnS_x МЕТОДОМ SILAR 273
Ганин М.А.
МАГНИТНЫЕ И МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ $(R,Tb)Fe_2$ (R=Sm, Ce) СО СТРУКТУРОЙ ФАЗ ЛАВЕСА 275
Глазунова Е.В.
ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ $(1-X-Y)KNbO_3 – XNaNbO_3 – YSr_2Nb_2O_7$ 277
Демин А.С.
ОСОБЕННОСТИ ПОВРЕЖДАЕМОСТИ ПОВЕРХНОСТИ СПЛАВА ИНКОНЕЛЬ 718 ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИМПУЛЬСНЫХ РАДИАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ В УСТАНОВКЕ ПЛАЗМЕННЫЙ ФОКУС 279
Джалолиддинзода М.
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПЛЕНОК ФЕРРОМАГНИТНОГО КОМПОЗИТА AlSb – MnSb 280
Долинина Е.С.
ЭФФЕКТЫ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА ГИДРОГЕЛЕЙ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ НА ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 282
Дягилева А.И.
СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ $Sm_{2-x}Ca_xMe_{1-y}Me'_yO_{4-\delta}$ (Me, Me′ = Fe, Co, Ni) 283
Епифанов Н.А.
ВОЗДЕЙСТВИЕ УДАРНЫХ ВОЛН МОЩНЫХ ПОТОКОВ ПЛАЗМЫ И ИМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ТВЕРДОТЕЛЬНЫЕ ОБРАЗЦЫ 285
Казарян К.Ю.
МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ ТЕТРА-4-{[(1,1'-БИФЕНИЛ)-4-ИЛ]ОКСИ}ФТАЛОЦИАНИНА ЭРБИЯ(III) И ГАДОЛИНИЯ (III) И ИХ СУЛЬФОКИСЛОТЫ 287
Кескинова М.В.
ВЛИЯНИЕ СВЧ ИЗЛУЧЕНИЯ НА СВОЙСТВА $Zr_{0,95-X}Y_{0,05}O_2:Eu^{3+}{}_X$ ЛЮМИНОФОРА 289
Конон М.Ю.
ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ НАТРИЕВОБОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ 291
Костенко В.
МОДИФИКАЦИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИОННОЙ ОБРАБОТКИ 293
Кутузова В.Е.
ДИСПЕРСНОЕ УПРОЧНЕНИЕ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ КОРУНДА 294
Майков М.С.
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ ШИХТЫ НА ФАЗООБРАЗОВАНИЕ ПЕРОВСКИТА, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ СВС 295
Макаров Ф.В.
СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЗАГОТОВОК ИЗ ТИТАНОВОГО СПЛАВА, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ПОМОЩИ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ 297
Михеев М.В.
ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА СВС В СОЧЕТАНИИ СО СДВИГОВЫМИ ДЕФОРМАЦИОННЫМИ ВОЗДЕЙСТВИЯМИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МАГНИТНО – АБРАЗИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДА ТИТАНА 299
Морковкин А.И.
ИЗМЕНЕНИЕ СМАЧИВАЕМОСТИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК (УНТ) С ПОМОЩЬЮ ИОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ 300

Морозов Е.В.
ОСОБЕННОСТИ ВОЗДЕЙСТВИЯ МОЩНЫХ ПОТОКОВ ПЛАЗМЫ И БЫСТРЫХ ИОНОВ ГЕЛИЯ НА МОНОКРИСТАЛЛ КРЕМНИЯ 301
Ногай А.А.
ОСОБЕННОСТИ ПРОВОДЯЩИХ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОРТОФОСФАТОВ $Na_3M_2(PO_4)_3$, ГДЕ M = Sc, Cr 302
Овчинникова М.С.
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СМАЧИВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ МАРКИ МПГ-7 С РАЗНОЙ СТЕПЕНЬЮ ОБРАБОТКИ 304
Петухов С.В.
ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ КАРБИДА ЦИРКОНИЯ И КАРБИДА ГАФНИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ИХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ИСПАРЕНИЯ 306
Рахманова М.И.
ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ $Na_2Mo_2O_7$ и $Na_2W_2O_7$ 307
Рядун А.А.
ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ Pb_2MoO_5 и Pb_2WO_5, ПЕРСПЕКТИВНЫХ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ПРАКТИЧЕСКИХ ПРИЛОЖЕНИЯХ 309
Савельева О.А.
СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Sr_{1-x}Pr_xFeO_{3-\delta}$ 311
Самиева Д.А.
ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЧИСТОГО ОКСИДА ЛЮТЕЦИЯ ДЛЯ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СЦИНТИЛЛЯТОРОВ НА ОСНОВЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ 312
Семенов А.Ф.
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАЛЛАДИЯ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕРИЙ-МАРГАНЕЦ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ В РЕАКЦИИ КОНВЕРСИИ МЕТАНА 314
Симич-Лафицкий Н.Д.
МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ КОГЕРЕНТНЫХ И НЕКОГЕРЕНТНЫХ ГРАНИЦ ДВОЙНИКОВ В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦАХ КАРБИДА НИОБИЯ В ЖАРОПРОЧНОМ HP40NbTi СПЛАВЕ 315
Симонов Ю.В.
ФОРМИРОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АМОРФНО-НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СПЛАВА ИМПУЛЬСНОЙ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКОЙ 317
Соломахина Е.Е.
ИССЛЕДОВАНИЕ СЛОЖНОГО ОКСИДА СОСТАВА $Y_2Ba_3Fe_{3.3}Co_{1.7}O_{13+\delta}$ 319
Тхант Зин Пью
ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ С ПРОСТРАНСТВЕННО УПОРЯДОЧЕННОЙ НАНОСТРУКТУРОЙ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА, ЛЕГИРОВАННОГО МЕДЬЮ 320
Федотов М.А.
КОЛЛОИДНЫЕ РАСТВОРЫ СЕЛЕНА, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДАМИ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ И УЛЬТРАЗВУКОВОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ 322
Фидченко М.М.
УГЛЕРОДМИНЕРАЛЬНЫЕ АДСОРБЕНТЫ И КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ МИНЕРАЛОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ПАВ 323
Франк В.М.
ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ 324
Шелудько С.Р.
КАРБОСИЛИКОТЕРМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКСИДОВ V_2O_5 И Nb_2O_5 326
Shehada A.M.
INVESTIGATING THE POSSIBILITIES OF ADDING AND REUSING THE GLASS OF CATHODE RAY TUBES AS RADIATION SHIELDING GLASS 327

СЕКЦИЯ 7 «ФИЗИКО-ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ЭНЕРГО-, РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИХ И ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫХ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ЧЕРНЫХ, ЦВЕТНЫХ И РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ»

Агафонов Д.Г.
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ОБЖИГА РУД ЧУКТУКОНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ С ПОЛУЧЕНИЕМ НИОБИЙ-РЕДКОЗЕМЕЛЬНОГО ШЛАКА И ВЫСОКОФОСФОРИСТОГО ЧУГУНА 329
Акбаров М.С.
ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ОЛОВА ИЗ ШЛАМА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ЛУЖЕНИЯ РАСТВОРОМ СУЛЬФАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ 330
Анашкина Н.Е.
ОБ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ИМПУЛЬСНЫХ ВОЗДЕЙСТВИЙ ДЛЯ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АЛМАЗОВ И ПОРОДООБРАЗУЮЩИХ МИНЕРАЛОВ КИМБЕРЛИТОВ 332
Анисонян К.Г.
ОБОГАЩЕНИЕ НЕФТЕНОСНОЙ ЛЕЙКОКСЕНОВОЙ РУДЫ ЯРЕГСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ С ПОЛУЧЕНИЕМ ТИТАНОВОГО КОНЦЕНТРАТА 334
Анучкин С.Н.
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭКЗОГЕННЫХ НАНОЧАСТИЦ С МЕДЬЮ В МОДЕЛЬНЫХ ДВОЙНЫХ И СЛОЖНОЛЕГИРОВАННЫХ РАСПЛАВАХ ЖЕЛЕЗА 335
Атмаджиди А.С.
ПЕРЕРАБОТКА ТИТАНОМАГНЕТИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА МЕСТОРОЖДЕНИЯ ГРЕМЯХА-ВЫРМЕС 337
Валеев Д.В.
ПЕРЕРАБОТКА ЗОЛ УГОЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ СОЛЯНОЙ КИСЛОТОЙ С ПОЛУЧЕНИЕМ ГЛИНОЗЕМА 338
Варнавская А.Д.
ОБОГАЩЕНИЕ ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ МЕТОДАМИ МАГНИТНОЙ СЕПАРАЦИИ И ФЛОТАЦИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МАГНЕТИТОВОГО И УГЛЕРОДНОГО КОНЦЕНТРАТОВ 339
Гончаров К.В.
ПОЛУЧЕНИЕ ЧИСТОГО ВАНАДИЯ ИЗ ШЛАМОВ ВАНАДИЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА 340
Грудинский П.И.
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СУЛЬФАТИЗИРУЮЩЕГО ОБЖИГА ЦИНКОВОГО КЕКА В ПРИСУТСТВИИ СУЛЬФАТОВ ЖЕЛЕЗА 340
Дормидонтов Н.А.
МИКРОСТРУКТУРА СПЛАВА Nd-Fe-B, ОБРАБОТАННОГО ПО МЕТОДУ STRIP-CASTING 341
Дорожко В.А.
НОВЫЙ ПОДХОД К ИЗУЧЕНИЮ РАЗДЕЛЕНИЯ ПАРЫ Nd/Pr ЭКСТРАКЦИЕЙ С МОНО-2-ЭТИЛГЕКСИЛОВЫМ ЭФИРОМ 2-ЭТИЛГЕКСИЛФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ (P507) В НЕСТАЦИОНАРНЫХ УСЛОВИЯХ. 343
Елистратов А.Ю.
АНАЛИЗ ЗАГРЯЗНЕННОСТИ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИМИ ВКЛЮЧЕНИЯМИ ТРУБНОЙ МАРКИ СТАЛИ 345
Жемков А.А.
АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ КОРРОЗИОННОСТОЙКОЙ СТАЛИ МАРКИ 08Х18Н10Т В УСЛОВИЯХ ПРЕДПРИЯТИЯ ПАО «РУСПОЛИМЕТ» 346
Закунов А.С.
ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК СОЛЕЙ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ НА ПРОЦЕСС ТВЕРДОФАЗНОГО КАРБОТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ КРАСНОГО ШЛАМА 347
Зиновеев Д.В.
РЕЦИКЛИНГ ОТХОДОВ АЛЮМИНИЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИМ МЕТОДОМ 348
Кашеков Д.Ю.
ИЗВЛЕЧЕНИЕ ВАНАДИЯ И НИКЕЛЯ ИЗ ЗОЛ ТЭС ОТ СЖИГАНИЯ МАЗУТА 349

Кузин Е.Н.
ПОЛУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ КОАГУЛЯНТОВ НА ОСНОВЕ МИНЕРАЛЬНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В ПРОЦЕССАХ ОЧИСТКИ ВОДЫ 350
Морозов А.О.
АНАЛИЗ СОДЕРЖАНИЯ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В ПРОБАХ МЕТАЛЛА IF СТАЛИ 353
Погодин А.М.
СОЗДАНИЕ ПРОГРАММНОГО ПРИЛОЖЕНИЯ ЗАРОЖДЕНИЯ И УДАЛЕНИЯ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ ИЗ СТАЛИ В АГРЕГАТЕ КОВШ-ПЕЧЬ 354
Прокофьев П.А.
АНАЛИЗ ФАЗОВОГО СОСТАВА СПЛАВА-ДОБАВКИ $Dy_3Co_{0.6}Cu_{0.4}$ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА СПЕЧЕННЫХ МАГНИТОВ Nd-Fe-B. 355
Римошевский В.С.
ИССЛЕДОВАНИЕ СПОСОБОВ ПЕРЕРАБОТКИ ОТРАБОТАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ С ЦЕЛЬЮ ПРОИЗВОДСТВА МОЛИБДЕНОВЫХ И НИКЕЛЬ-КОБАЛЬТОВЫХ ЛИГАТУР 357
Самусев А.Л.
ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКА НА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ЗОЛОТА ИЗ УПОРНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ . 357
Степанова А.Д.
ВЛИЯНИЕ ПАРЦИАЛЬНОГО ДАВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА НА КИНЕТИКУ ОКИСЛЕНИЯ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ В МОДЕЛЬНЫХ СМЕСЯХ, ИМИТИРУЮЩИХ ДВАЖДЫ УПОРНЫЙ ЗОЛОТОСУЛЬФИДНЫЙ КОНЦЕНТРАТ 359
Тонкова С.С.
ЦИАНОФЕНОКСИ- ЗАМЕЩЕННЫЕ ФТАЛОЦИАНИНАТЫ КОБАЛЬТА, ЦИНКА, МЕДИ И НИКЕЛЯ. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ 361
Хасанов М.Ш.
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ИЗВЛЕЧЕНИЯ НИКЕЛЯ ПО СХЕМЕ «ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЙ ОБЖИГ – СЕРНОКИСЛОТНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ» ИЗ ЖЕЛЕЗИСТЫХ ЛАТЕРИТНЫХ РУД .. 362
Чукреев К.Г.
ИЗУЧЕНИЕ УСЛОВИЙ РАЗДЕЛЕНИЯ Ni И Cd ИЗ КОНЦЕНТРАТА ПЕРЕРАБОТКИ Ni-Cd АККУМУЛЯТОРОВ ОСАДИТЕЛЬНЫМ МЕТОДОМ 363

СЕКЦИЯ 8 «ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ И НАНОСТРУКТУРНЫЕ ПЛЕНКИ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ»
Баикин А.С.
ВЛИЯНИЕ ВВЕДЕНИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ПОЛИГЛИКОЛИДЛАКТИДА МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ 365
Балашева Д.С.
СОЗДАНИЕ НА ПОВЕРХНОСТИ ФОСФИДА ИНДИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК, ОБЛАДАЮЩИХ СЕНСОРНЫМ СИГНАЛОМ НА УГАРНЫЙ ГАЗ 366
Безверхний А.И.
УСЛОВИЯ СПОНТАННОГО НЕМОНОТОННОГО ПЕРЕМАГНИЧИВАНИЯ В СИНТЕТИЧЕСКИХ ФЕРРИМАГНЕТИКАХ С ПЕРПЕНДИКУЛЯРНОЙ МАГНИТНОЙ АНИЗОТРОПИЕЙ Pt/Co/Ir/Co/Pt 367
Воробьева Е.А.
СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА КВАРЦЕ SiO_2 И АЛЬФА-КОРУНДЕ Al_2O_3 И ИХ МОДИФИКАЦИЯ ИОННЫМ ОБЛУЧЕНИЕМ ДЛЯ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СЕНСОРОВ 369
Дружинин А.В.
ФОРМИРОВАНИЕ CU/W НАНОКОМПОЗИТА ИЗ НАНОМНОГОСЛОЙНОЙ СТРУКТУРЫ: РОЛЬ ОСТАТОЧНЫХ МЕХАНИЧЕСКИХ НАПРЯЖЕНИЙ И ТОЛЩИНЫ НАНОСЛОЕВ 371
Каплан М.А.
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СФЕРИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ СТАЛЕЙ 316L и 17-4PH 372
Ле Хонг Куан
ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЦИНКА НА ЭФФЕКТИВНОСТИ КАТОДНОЙ ЗАЩИТЫ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ЖИДКОГО СТЕКЛА, СОДЕРЖАЩЕГО ЦИНК 373

Малашевич С.В.
ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ БОЛОМЕТРА НА ЭФФЕКТЕ ЭЛЕКТРОННОГО РАЗОГРЕВА С ПЛАНАРНОЙ АНТЕННОЙ ДЛЯ СРЕДНЕГО ИНФРАКРАСНОГО ДИАПАЗОНА 375
Московский С.В.
СТРУКТУРА ЭЛЕКТРОВЗРЫВНОГО ПОКРЫТИЯ СИСТЕМЫ ZnO-Ag 376
Насрауи М.М.
МОДИФИЦИРОВАННЫЕ НАНОМАТЕРИАЛАМИ ХРОМОВЫЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ 378
Панасова Г.В.
ИССЛЕДОВАНИЕ КЕРАМИКОПОДОБНЫХ ДИОКСИД ЦИРКОНИЕВЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧАЕМЫХ МИКРОДУГОВЫМ ОКСИДИРОВАНИЕМ С ДОБАВЛЕНИЕМ В ЭЛЕКТРОЛИТ НАНОПОРОШКА ОКСИДА ИТТРИЯ. 380
Паршина А.С.
СИНТЕЗ МЕТАЛЛОКСИДНЫХ ПЛЕНОК НА ПОВЕРХНОСТИ GaAs, ОБЛАДАЮЩИХ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫМ СИГНАЛОМ К NH_3 382
Радюк А.А.
КЕРМЕТНЫЕ ПЛАЗМЕННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ TiC-Cr_3C_2-WC 383
Рыжкова Г.С.
СТРУКТУРА ПЛЕНОК НИОБАТА ЛИТИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ SiC/Si 385
Семилетов А.М.
ПОЛУЧЕНИЕ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПЛЕНОК НА АЛЮМИНИИ ДЛЯ ЕГО ЗАЩИТЫ ОТ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ 387
Сериков Д.В.
СТРУКТУРА ПЛЕНОК НИОБАТА ЛИТИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ГЕТЕРОСТРУКТУР $NiSi_2$/Si и SiO_2/Si 388
Филимонова Ю.А.
ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ ПОЛИПОРФИРИНОВЫХ ПЛЕНОК С ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ 390
Филиппова А.А.
СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА БИФЕНИЛОКСИЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНАТОВ Zn, Gd, Tb, Lu РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ 391
Фисенко Н.А.
ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЁНОК In_2O_3−SnO_2 МЕТОДОМ ПЛОТТЕРНОЙ ПЕЧАТИ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК 393
Харин Е.В.
СТОХАСТИЧЕСКАЯ МАГНИТНАЯ СТРУКТУРА В МАГНИТНО-МЯГКИХ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЁНКАХ Fe-N 394

СЕКЦИЯ 9 «ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ НОВЫХ ПРОЦЕССОВ ФОРМООБРАЗОВАНИЯ И ОБРАБОТКИ ДАВЛЕНИЕМ МАТЕРИАЛОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ»
Карелин Р.Д.
ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ПРУТКОВ ИЗ СПЛАВА С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ НА ОСНОВЕ НИКЕЛИДА ТИТАНА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ РОТАЦИОННОЙ КОВКИ 396
Страумал П.Б.
СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМПОЗИТА МАГНИЕВОГО СПЛАВА С КЕРАМИКОЙ, ПОДВЕРГНУТОГО ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ 397
Тавадян П.А.
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПРОФИЛИРОВАНИЯ КВАДРАТНЫХ ТРУБ В ЧЕТЫРЕХВАЛКОВЫХ КАЛИБРАХ 399
Темралиева Д.Р.
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ, ТЕКСТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕДИЦИНСКИХ МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ, ЛЕГИРОВАННЫХ Ag И Gd ПОСЛЕ РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ 401

Токарь А.А.
ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ 08Х18Н10Т ПОСЛЕ РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ 403
Чебышев К.А.
СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК МОЛИБДАТА НЕОДИМА $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$ 405
Чурсин А.С.
ОБРАБОТКА СПЛАВОВ С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ РОТАЦИОННОЙ КОВКОЙ. 406

СЕКЦИЯ 10 «ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И КОМПОЗИТЫ НА ИХ ОСНОВЕ»
Арсентьев М.А.
ВЛИЯНИЕ ТЕРМОРАДИАЦИОННОЙ ОБРАБОТКИ И НАПОЛНИТЕЛЯ НА ПОВЕРХНОСТНУЮ КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА 408
Гавриков А.В.
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СЛОИСТЫХ ГИДРОКСИДОВ РЗЭ(Y, Gd, Eu, Tb), ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ БЕНЗОЛКАРБОКСИЛАТ- И СУЛЬФОБЕНЗОАТ-АНИОНАМИ 410
Григорьева Е.А.
ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ПРИРОДНЫМИ КОМПОНЕНТАМИ И ПОРАМИ, СПОСОБНЫЕ РАЗЛАГАТЬСЯ В УСЛОВИЯХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ 410
Давлюд Д.Н.
ФЛОКУЛИРУЮЩИЕ И КОНФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИАКРИЛАМИДА И СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛАМИДА С АКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ 412
Данилов Е.А.
ПОЛУЧЕНИЕ НАПОЛНЕННЫХ ФТОРОПЛАСТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПОВЫШЕННЫМИ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ МЕТОДОМ ЖИДКОФАЗНОГО СМЕШЕНИЯ 414
Данилова Е.А.
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВВЕДЕНИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ПОЛИЛАКТИДА МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ 180 КДА 415
Жеребцов Д.Д.
МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА САМОАРМИРОВАННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СВМПЭ 417
Колмакова А.А.
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВВЕДЕНИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ПОЛИЛАКТИДА МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ 45 КДА 418
Тимошина Ю.А.
ПОВЫШЕНИЕ АДГЕЗИОННОЙ ПРОЧНОСТИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИАМИДНЫХ ВОЛОКОН 420
Торохов В.Г.
КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭФИРСУЛЬФОНА, АРМИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫМИ ВОЛОКНАМИ 421
Филиппова А.В.
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПРОПИТКИ ОБРАЗЦОВ, ИЗГОТОВЛЕННЫХ МЕТОДОМ 3D-ПЕЧАТИ, КОМПАУНДОМ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ 422
Цебрук И.С.
ФОРМИРОВАНИЕ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ НАНОКОМПОНЕНТОВ ПРИ ШАРИКОВОЙ ОБКАТКЕ 423

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

ФИЗИКО-ХИМИЯ ПРОЦЕССА РЕЗИСТИВНОГО НАГРЕВА С ОДНОВРЕМЕННЫМ ПОВЕРХНОСТНЫМ ПЛАСТИЧЕСКИМ ДЕФОРМИРОВАНИЕМ ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ

Иванников А.Ю.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, ivannikov-a@mail.ru

Фундаментальной проблемой плазменных покрытий является наличие остаточной пористости, формируемой в результате раздельного затвердевания напыляемых частиц, что приводит к снижению физико-механических и трибологических свойств покрытий в сравнении с монолитными материалами. Традиционно для устранения пористости, повышения когезионной и адгезионной прочности используют оплавление, что ведет к укрупнению вторых фаз, а, следовательно, нивелирует преимущества быстрозакаленной структуры покрытий, сформированной на этапе напыления. Также постобработка оплавлением не применима для деталей с предварительной термообработкой, что существенно ограничивает область применения плазменных покрытий. Поэтому целью доклада является представление нового подхода к регулированию структуры плазменных покрытий и повышению их физико-механических и трибологических свойств в результате резистивного нагрева покрытия пропусканием электрического тока с одновременным пластическим деформированием. В исследовании особое внимание уделено изучению процесса контактной сварки на границе между напыленными частицами и между покрытием и подложкой, исследованию тепловых процессов и напряженно-деформированного состояния покрытия, анализу тонкой структуры и химического состава формируемых покрытий, оценке влияния параметров процесса на повышение физико-механических и трибологических свойств покрытий.

В докладе представлена информация о физико-химических основах процесса высокоскоростного резистивного нагрева с одновременным поверхностным пластическим деформированием плазменных металлических покрытий систем Fe-Cr, Ni-Cr. Показано, что такая постобработка плазменных покрытий концентрированными потоками энергии позволяет:

- Сократить содержание остаточных пор из-за локального нагрева Джоулевым теплом совместно с поверхностным пластическим деформированием плазменно-напыленного покрытия.
- Ожидаемо улучшить когезионную и адгезионную прочность, модуль упругости и износостойкость из-за повышения микротвердости, уплотнения покрытия и упрочнение границы между напыленными частицами.
- Снизить износ контртела из-за формирования в покрытии нанокристаллических упрочняющих фаз и повышения когезионной прочности.

Автор выражает благодарность заведующему лаборатории физико-химии и технологии покрытий ИМЕТ РАН, г.н.с., д.т.н. В. И. Калите.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 18-08-00842.

РАЗРАБОТКА ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ ДЛЯ МЕДИЦИНСКИХ ИМПЛАНТАТОВ

Севостьянов М.А.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Россия, msevostyanov@imet.ac.ru

Материалы для медицинских имплантатов играют очень важную роль в наше время. За последнее время благодаря достижениям в области создания новых материалов (керамика, металлы, полимеры и т.д.) и медицины было разработано большое количество различных имплантатов, подходящими для различных медицинских применений.

Медицинские изделия типа «стент», которые применяются для раздвижения и поддержания в заданном положении стенок протоков (т.е. восстановления нормального (исходного) диаметра просвета) [1-9]. Поскольку доставка и установка в необходимом участке организма этих имплантатов производится с помощью катетера, они подвергаются значительному сжатию до и расширению после установки, и к ним предъявляются особо высокие требования стойкости к переменным динамическим

нагрузкам. Также, с одной стороны, эти материалы должны обеспечивать функционирование изделия без разрушения под нагрузкой тканей, а с другой – и без повреждения самих тканей инородным материалом.

Для эндопротезирования при поздних стадиях деформирующего артроза различной этиологии, последствий асептического некроза головки бедренной кости, ложного сустава шейки бедренной кости, ревматоидного артрита, болезни Бехтерева и переломов области тазобедренного сустава [10-12]. Целью операции является устранение боли и улучшение функции сустава.

Для улавливания тромбов, несомых током крови, при свободном пропускании самой крови используют имплантируемые медицинские изделия типа Кава-фильтр [1].

При разработке медицинских имплантатов, обладающих повышенными эксплуатационными свойствами, нужны новые биомедицинские материалы, которые будут учитывать не только необходимость выполнения поставленных краткосрочных задач, но и: минимальную травматичность внедрения изделия в человеческий организм, отсутствие отрицательного влияния материала на живые системы и максимальный срок службы изделия.

Одними из самых распространенных материалов для медицинских имплантатов являются титановые сплавы [13-20].

Целью работы было получение и исследования структуры, физико-химических, механических и биологических свойств титановых сплавов, предназначенных для медицинского применения, в виде образцов различной конфигурации от слитков до проволоки диаметром 280 мкм, полученной методом интенсивной пластической деформации.

Плавка навесок проводилась в электродуговой вакуумной печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом LK8 фирмы LEYBOLD-HERAEUS (Германия). Прокатка происходила на реверсивном стане ДУО-300. Нагрев осуществлялся непосредственно перед деформацией в печи KYLS 20.18.40/10 фирмы HANS BEIMLER с максимальной температурой 1350°C. Отжиг прутков осуществлялся в проходной трубчатой электропечи ПТС-2000-40-1200 фирмы ООО "Лори-Термо". Ротационная ковка заготовок последовательно проводилась на радиальных ковочных машинах В2129.02, В2127.01, В2123.01 (Россия) с последовательной сменой бойков. Подогрев заготовок на воздухе непосредственно перед деформацией осуществлялся в печи ПТС-2000-40-1200 до 600-750°C. С диаметра проволоки 2 мм до диаметра 0,4 мм волочение производилось на машине С7328/ZF фирмы «THE NORTHWEST MACHIBE CO.LTD» (Китай). Проволоку с диаметра 0,4 мм до диаметра 0,28 мм волочили на станке UDZWGW 100/8 (Германия).

Морфологию и послойный элементный состав (в т.ч с использованием поперечных шлифов) исследовали на растровом электронном микроскопе (РЭМ) TESCAN VEGA II SBU, снабженном приставкой для энергодисперсионного анализа INCA Energy, на котором также проводили фрактографические исследования образцов, и электронном Оже-спектрометре JAMP-9500F фирмы JEOL в сочетании с ионным травлением при бомбардировке аргоном под углом 30°. Для определения фазового состава использовали рентгеновский дифрактометр "Ultima IV" фирмы "Ригаку" в CuKα - излучении. Исследования микроструктуры после предварительного травления в смеси кислот проводили на оптическом металлографическом микроскопе Carl Zeiss Axiovert 40 MAT с цифровой обработкой изображения. Статические свойства определяли на установке Instron.

Отмечена высокая однородность распределения компонентов по объему образцов, дендритное строение слитков и мелкозернистая структура заготовок после многократного деформирования.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России (идентификатор субсидии RFMEFI60417X0196).

Список литературы:

1. Заболотный В.Т., Колмаков А.Г., Севостьянов М.А., Насакина Е.О. Совершенствование медицинских изделий для эндоваскулярных операций. Интеграл, 2013, № 4, с. 42-45.
2. 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.
3. Bose A., Hartmann M., Henkes H. A Novel, Self–Expanding Nitinol Stent in Medically Refractory Intracranial Atherosclerotic Stenosis: Wingspan Study. Stroke, 2007, vol. 38, p. 1531–1537.
4. Horowitz M.B., Purdy P.D. The use of stents in the management of neurovascular disease: a historical and present status review. Progress in Neurological Surgery, 2005, vol. 17, p. 18.

5. Balazic M., Kopac J. Improvements of medical implants based on modern materials and new technologies. Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 2007, vol. 25, issue 2, p. 31-34.
6. Meier B. Use and Abuse of Coronary Stenting. Hospital Chronicles, 2006, Suppl., p. 99–103.
7. Dong Gwon, Hyung Jin Shim, Byung Kook Kwak. Retrievable Biliary Stent-Graft in the Treatment of Benign Biliary Strictures. J Vasc Interv Radiol, 2008, vol. 19, p. 1328–1335.
8. Рабкин И.Х. Начало эпохи стентов (задумка, намерения, осуществление нитинолового стентирования). Диагностическая и интервенционная радиология, 2008, т. 2, № 2, с. 5-15.
9. Баикин А.С., Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Сергиенко К.В., Каплан М.А., Конушкин С.В., Колмаков А.Г., Парфенов А.А., Симаков С.В. Механические свойства наноструктурного сплава NiTi медицинского назначения. Деформация и разрушение материалов, 2016, № 2, с. 26–30.
10.Nadim James Hallab, Joshua James Jacobs Orthopedic Applications // Biomaterials Science (Third Edition), 2013, Pages 841-882.
11.Geetha, M., Singh, A.K., Asokamani, R., Gogia, A.K. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants"- a review // Progress in Materials Science 2009. Volume 54. P.: 397-425
12.M. Kaur, K. Singh. Review on titanium and titanium based alloys as biomaterials for orthopaedic applications. Materials Science and Engineering: C. Volume 102, 2019, Pages 844-862.
13.Petrini L., Migliavacca F. Biomedical Applications of Shape Memory Alloys. Journal of Metallurgy, 2011, vol. 2011, pp. 1-15
14.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.
15.Hee Young Kim, Shuichi Miyazaki. Chapter 5 - Unique Properties of Metastable Beta Ti Alloys Related to Martensitic Transformation. Ni-Free Ti-Based Shape Memory Alloys, 2018, Pages 147-180
16.Dipankar Banerjee, J.C. Williams. Perspectives on Titanium Science and Technology, Acta Materialia, Volume 61, Issue 3, February 2013, Pages 844-879
17.Nasakina E.O., Baikin A.S., Sevost'yanov M.A., Kolmakov A.G., Zabolotnyi V.T., Solntsev K.A. Properties of nanostructured titanium nickelide and composite based on it. Theor. Found. Chem. Eng., 2014, v.48, №.4, p.477–486.
18.Konopatskii A.S., Zhukova Y.S., Dubinskii S.M., Korobkova A.A., Filonov M.R., Prokoshkin S.D., Microstructure of Superplastic Alloys Based on Ti–Nb for Medical Purposes, Metallurgist, Volume 60, Issue 1-2, 1 May 2016, Pages 223-228
19.M. Niinomi. Titanium Alloys. Encyclopedia of Biomedical Engineering. 2019, Pages 213-224
20.Manmeet Kaur, K. Singh, Review on titanium and titanium based alloys as biomaterials for orthopaedic applications, Materials Science and Engineering: C, Volume 102, September 2019, Pages 844-862

СОЗДАНИЕ ПЕРСОНАЛИЗИРОВАННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ИМПЛАНТАТОВ НА ОСНОВЕ ОКТАКАЛЬЦИЕВОГО ФОСФАТА

Федотов А.Ю.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, e-mail: fedotov.ayu@gmail.com

Среди различных фосфатов кальция (ФК), используемых в качестве исходных материалов для изготовления костных имплантов, наибольший интерес представляют такие низкотемпературные модификации как дикальцийфосфат дигидрат (ДКФД) и октакальций фосфат (ОКФ). Материалы на основе ОКФ могут достаточно легко трансформироваться в биологический гидроксиапатит, основной неорганический материал костной ткани в условиях организма взрослого человека, при этом обеспечивая большую скорость трансформации по сравнению с остальными ФК, что непосредственно сокращает время восстановления пациента.

Особенностью ОКФ является его метастабильность, обусловленная наличием большого количества молекул воды в кристаллической решетке. Поэтому незначительное температурное воздействие или колебания значения pH может привести к необратимым процессам трансформации ОКФ в другие соединения ФК, биологическая активность которых ниже [1-3]. Таким образом, использование традиционных керамических технологий для получения керамики на основе ОКФ исключено.

В работе создана и исследована реакционно-твердеющая система для создания керамических кальцийфосфатных персонализированных имплантатов, адаптированных к 3D печати. Данная система

представляет собой порошкообразную и жидкую фазу. Формирование объемных конструкций в процессе печати основано на химической трансформации исходного порошка трикальцийфосфата (ТКФ) в дикальцийфосфат дигидрат (ДКФД) под действием растворе, содержащего соли фосфорной кислоты и ацетата натрия. С последующей перекристаллизацией ДКФД (отношение Ca/P = 1) в ОКФ (отношение Ca/P = 1.33) методом гидролиза.

Разработанный подход к формированию конструкций методом трехмерной печати может обеспечить быстрое прототипирование персонифицированных изделий медицинского назначения, а проведенная первичная оценка биологических свойств указывает на возможность использования разрабатываемой технологии в регенеративной медицине для создания тканеинженерных имплантатов.

Автор выражает благодарность за руководство работой чл.-корр., РАН Комлеву В.С., чл.-корр., РАН С.М. Баринову; за помощь в работе сотрудникам лаборатории № 20.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ 18-33-20258 мол_а_вед). Доступ к электронной базе данных научных публикаций получен в рамках государственного задания № 075–00746–19–00.

Список литературы:

1. Бозо И.Я., Деев Р.В., Журавлева М.Н., Комлев В.С., Попов В.К., Смирнов И.В., Федотов А.Ю. Ген-активированный остеопластический материал на основе октакальциевого фосфата, допированный ионами магния // Материаловедение. 2017. №5. С.33-37.
2. Федотов А.Ю., Смирнов И.В., Баринов С.М., Комлев В.С. Высокопористая биокерамика на основе октакальциевого фосфата // Перспективные материалы. 2017. №4. С.23-28.
3. Komlev V.S., Popov V.K., Mironov A.V., Fedotov A.Yu., Teterina A.Yu., Smirnov I.V., Bozo I.Y., Rybko V.A. and Deev R.V. 3D printing of octacalcium phosphate bone substitutes // Front. Bioeng. Biotechnol. 2015. V.3. P.81-85.

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

СЕКЦИЯ 1 «СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ВЫСОКОПРОЧНЫХ И НАНОСТРУКТУРНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ»

НИКЕЛЕВЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ЯДЕРНЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УСТАНОВОК

Агуреев Л.Е.
Россия, ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша», trynano@gmail.com

Повышению ресурса работы новых энергетических установок, как наземных, так и космических, будет способствовать разработка и внедрение композиционных материалов, стойких к комплексным деструктивным воздействиям [1-4]. В данной работе рассматриваются материалы на основе никеля и его сплавов, перспективные для применения в жидкосолевых ядерных и солнечных энергоустановках. Особенностью этих агрегатов является то, что в качестве теплоносителя они используют расплавы агрессивных солей (фторидов, хлоридов, нитратов и др.), рабочая температура для ядерных реакторов составляет в различных случаях 700-1100 ºС, а в солнечных установках 550-850 ºС. Преимуществами использования расплавов солей в качестве теплоносителя в солнечных установках являются: повышение рабочей температуры концентраторов солнечной энергии до 450-500 ºС, возрастание эффективности цикла Ренкина более чем на 40%, соли значительно дешевле гидравлических жидкостей; а в ядерных реакторах: простота в эксплуатации и обслуживании, простой топливный цикл.

В данной работе рассматриваются материалы на основе никеля и его сплавов, перспективные для применения в жидкосолевых ядерных и солнечных энергоустановках. Ввод наночастиц в порошковые материалы способствует повышению их устойчивости к радиации за счёт стабилизации дислокационной структуры. Высокоплотные наночастицы, например, оксиды, препятствуют свободному движению дефектов и подавляют нарастание кластеризованных дефектов [5]. Следует отметить особую в сравнении с другими веществами стойкость к радиации шпинели $MgAl_2O_4$ [6-8], которая используется в микроконцентрациях для упрочнения разрабатываемых материалов. Как было показано рядом исследований под руководством профессора Лурье на различных системах, ввод малых количеств наночастиц с высоким модулем упругости в органическую или металлическую матрицу позволяет в разы повысить различные свойства материалов, например, механические [9,10].

В настоящем исследовании провели спекание искровым плазменным методом никелевых материалов с малыми добавками нановолокон γ-Al_2O_3. Микроструктура материала представлена на рис. 1а. Зависимость твёрдости HV полученных образцов показана на рис. 1б.

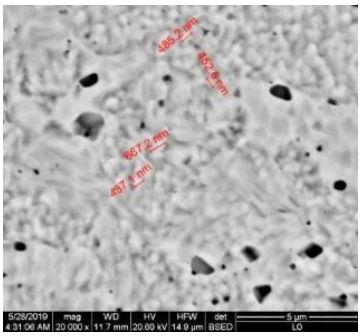




Рис. 1. а – микроструктура композита Ni-0,1% γ-Al_2O_3;
б – микротвёрдость композитов Ni- γ-Al_2O_3.

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента № МК-5901.2018.3.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.т.н., чл.-корр. РАН В.И. Костикову, д.т.н. Ж.В. Еремеевой, а также коллективу отдела нанотехнологий ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша» за содействие в проведении исследований.

Список литературы:
1. Emme, Eugene M, comp (1961), Aeronautics and Astronautics: An American Chronology of Science and Technology in the Exploration of Space, 1915–1960, Washington, DC, pp. 49–63.
2. Bettis E.S., Cottrell W.B., Mann E.R. et al. The Aircraft Reactor Experiment-Operation// Nuclear Science and Engineering, 1957, 2, p. 841-8533. Отчёт Ок-Риджской лаборатории ORNL-TM-2741, Январь 1970.
3. Пилотируемая экспедиция на Марс /Под ред. А.С. Коротеева.-М.: Российская академия космонавтики им. К. Э. Циолковского, 2006. - 320 с.
4. Ignatiev V., Surenkov A., Abalin S. et al. Nickel based alloys compatibility with fuel salts for molten salt reactor with thorium and uranium support// Structural materials for innovative nuclear systems (SMINS-3), OECD 2015. -P. 71-80.
5. Liu X., Miao Y., Li M. et al. Radiation resistance of oxide dispersion strengthened alloys: perspectives from in situ observations and rate theory calculations// Scripta Materialia. 148, 2018. -P. 33-36.
6. Parker C.A., Hobbs L.W., Russell K.C. et al. Damage structures in fast neutron irradiated magnesium aluminate and electron irradiated aluminum oxynitride spinels// J. Nucl. Mater. 133&134, 1985. -P. 741-744.
7. Hobbs L.W., Clinard F.W. Faulted defect aggregates in neutron-irradiated MgAl2O4 spinel// J. Phys. Colloques 41, C 6, 1980. -P.232-236.
8. Zinkle S.J. Microstructure of ion irradiated ceramic insulators// Nucl. Instr. and Meth. B 91, 1994. -P.234-246.
9. Lurie S., Volkov-Bogorodskii D., Tuchkova N. Exact solution of Eshelby-Christensen problem in gradient elasticity for composites with spherical inclusions // Acta Mechanica, издательство Springer Verlag (Germany), том 227, 2016 с. 127-138 с. 3-11.
10.Lurie, S., Volkov-Bogorodskiy, D., Solyaev, Y., Rizahanov, R., Agureev, L. Multiscale modelling of aluminium-based metal-matrix composites with oxide nanoinclusions //Computational Materials Science, 116, 2016. - pp. 62 – 73.

АНАЛИЗ СПЕКТРОВ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА СВЕРХУПРУГОЙ ТВЕРДОЙ УГЛЕРОДНОЙ ФАЗЫ, ПОЛУЧЕННОЙ ПОД ДАВЛЕНИЕМ ИЗ ФУЛЛЕРЕНОВ

Апостолова М.О.
Россия, ФГБОУ Московский государственный Технический университет им. Н.Э. Баумана, hellocolors2@gmail.com

В работе приведены результаты анализа спектров комбинационного рассеяния света (КРС) сверхупругой твердой углеродной фазы, полученной из фуллеренов при нагреве до 800-1000°С под давлением до 8ГПа.

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) частиц углеродной фазы представлены широкой полосой в диапазоне 1000-1700 $см^{-1}$, в целом характерной для аморфных углеродных материалов [1]. Малое отношение сигнал/шум спектров КРС, полученных с помощью высокоразрешающего спектрометра CRM 200 фирмы WITec, оснащенного конфокальной приставкой, позволяет разложить эти спектры на составляющие для выявления сведений о структуре сверхупругой твердой углеродной фазы. По данным рентгеноструктурного анализа такая фаза представляет собой графитоподобный материал [2]. Разложение типичных спектров КРС по Гауссу на последовательное количество пиков позволило выявить их характерные положения. Разложение спектра на 2 пика нецелесообразно, т.к. не дает удовлетворительного совпадения со спектром ($r^2 = 0,986$). Разложение на 4 и 5 пиков дает хорошую сходимость с реальными данными ($r^2 = 0,996$). При разложении на 6 и более пиков наблюдается полное перекрытие некоторых пиков без дальнейшего значимого улучшения сходимости данных ($r^2 = 0,996$).

Следовательно, широкую полосу в диапазоне 1000-1700 $см^{-1}$ целесообразно раскладывать на 4 (положения пиков: 1180, 1355, 1470, 1585 $см^{-1}$) или 5 (положения пиков: 1055, 1180, 1355, 1470, 1585 $см^{-1}$) пиков. Анализ литературы показывает, что данные пики можно охарактеризовать следующим образом:

1180 $см^{-1}$– нанокристаллический алмаз, гексагональный алмаз или фаза с высокой долей sp^3 связей [2] или наилучшее разложение по Гауссу, наличие микрокристаллической или «аморфной» алмазной фазы, полученной в результате связи очень мелких полых кластеров [3]

1355 $см^{-1}$ – D-полоса, разупорядоченный графит [1,4]

1470 см$^{-1}$– разупорядоченный sp^3 углерод (наличие вакансий или дивакансий с сопряженными одинарными или двойными связями) [4], или показатель наличия аморфного углерода, или наилучшее разложение по Гауссу, нарушение порядка графитовых связей и переменные значения угла связи [4]

1585 см$^{-1}$ – G-полоса, графит [4].

Интерпретировать пик 1055 см$^{-1}$ по литературным данным не удалось. Разложение спектра углеродной фазы, полученной из $C_{60/70}$ представлен на рисунке 1.

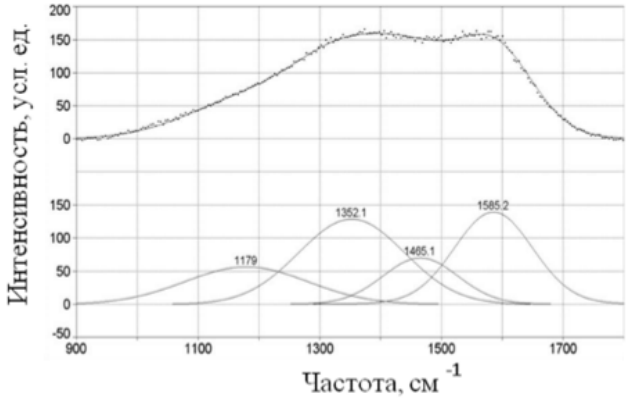


Рис. 1. - Разложение КРС спектра сверхупругой твердой фазы полученного из $C_{60/70}$

Анализ спектров КРС частиц, синтезированных из фуллеренов в указанном диапазоне температур и давлений, показывает наличие sp^2 и sp^3 углеродных связей: D пик разупорядоченного графита (около 1355 см$^{-1}$) и графитовый G пик (около 1580 см$^{-1}$), пик разупорядоченного sp^3 углерода (около 1470 см$^{-1}$) и фазы с высокой долей sp^3 связей (~1180 см$^{-1}$).

Автор выражает благодарность к.ф.м.н. Лукиной И.Н.

Список литературы:

1. Ferrari A.C.; Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon // Physical Review B. – 2000. – v. 61. – no. 20. - p.14095-14107.
2. O. Chernogorova, I. Potapova, E. Drozdova, V. Sirotinkin, A. Soldatov, A. Vasiliev, and E. Ekimov, Structure and physical properties of nanoclustered graphene synthesized from C60 fullerene under high pressure and high temperature, Appl. Phys. Lett. 104 (2014), pp. 043110-1–043110-4.
3. Milani P., Ferretti M., Piseri P., Bottani C.E., Ferrari A., Bassi A.Li, Guizzetti G., Patrini M. Synthesis and characterization of cluster-assembled carbon thin films // Journal of Applied Physics. – 1997. – v. 82. – no. 11. – p. 5793-5798.
4. G. Benedek, P. Milani and V.G. Ralchenko. Nanostructured carbon for advanced application // Carbon nanomaterials II Matematics, Physics and Chemistry, Vol. 24.

ФАЗОВОЕ РАССЛОЕНИЕ В АМОРФНОМ СПЛАВЕ $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Fe_5Al_{10}$ В ПРОЦЕССЕ ТЕРМОДЕФОРМАЦИОННОЙ ОБРАБОТКИ

Базлов А.И.

Россия, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», bazlov@misis.ru

В последние годы, металлические стекла, в том числе ОМС вызывают большой интерес среди научного сообщества, благодаря своей бездефектной структуре, обеспечивающей высокие прочностные свойства. Однако практически полное отсутствие пластичности при комнатной температуре, делает невозможным их применение в качестве конструкционных материалов. Деформация металлических стекол происходит путем зарождения и распространения полос сдвига, при этом основной причиной низкой пластичности данных материалов является локализация деформации в одной полосе сдвига. На сегодняшний день известно несколько способов увеличения пластичности ОМС, заключающиеся либо в создание гомогенно распределенных поверхностных дефектов деформационной обработкой, либо в создание гомогенно распределенных неоднородностей

(образование нанокристаллов или фазовое расслоение) в структуре материала, препятствующих распространению полосы сдвига. В работе проведен анализ влияния термодеформационной обработки на структуру и свойства аморфного сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Fe_5Al_{10}$.

Ленты аморфного сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Fe_5Al_{10}$ были прокатаны при различных температурах с разной степенью деформации, достигающей 40%. Прокатанные были отожжены при температурах ниже температуры расстеклования сплава в течение различного времени (от 1 до 60 минут). Структура сплава до и после термодеформационной обработки была исследована с использованием просвечивающей и сканирующих электронных микроскопий, а также с использованием рентгеновской дифракции. Механические свойства сплава были оценены исходя из результатов измерения микротвердости и экспресс теста на изгиб.

В работе было обнаружено формирование двухфазной структуры после термодеформационной обработки (рисунок 1). Образующаяся в процессе термической обработки фаза не имеет кристаллического строения. Распределение второй фазы гомогенно и ее средний размер составляет 7 нм. Показано, что увеличение времени выдержки в процессе отжига оказывает влияние только на объемную долю второй фазы, а не на ее размер. После термодеформационной обработки не происходит охрупчивания материала и в тоже время микротвердость сплава значительно увеличивается (около 20%) (рисунок 2). В работе проанализировано влияние степени деформации и температуры отжига на параметры структуры и механических свойств сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Fe_5Al_{10}$.

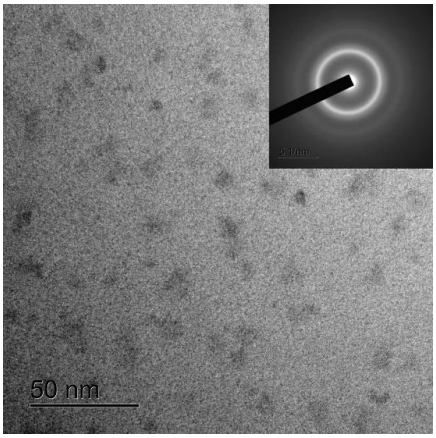


Рис. 1. - Микроструктура сплава после прокатки со степенью обжатия 40% и отжига в течении 15 мин при температуре 573 К (просвечивающая микроскопия высокого разрешения)

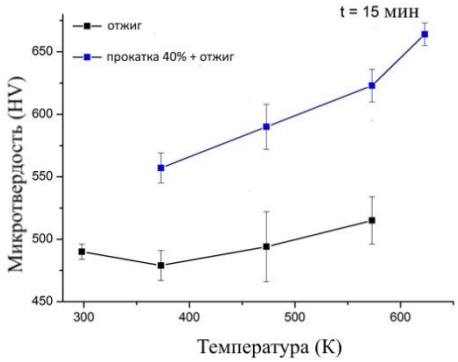


Рис. 2. – Зависимость микротвердости сплава от режима термодеформационной обработки

Автор выражает благодарность за продуктивную дискуссию научному консультанту проф. д.т.н. Лузгину Дмитрию Валентиновичу.

ТРЕЩИНОСТОЙКОСТЬ МАЛОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ С СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ

Белецкий Е.Н.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, enbel@mail.ru

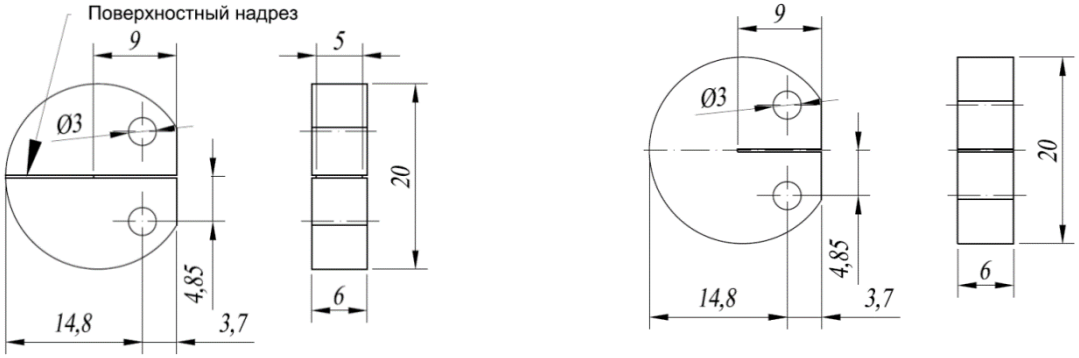
Трещиностойкость является важной механической характеристикой, во многом определяющей области применения материала и его работоспособность в процессе эксплуатации. При испытании материала с субмикрокристаллической структурой, в силу технологических трудностей ее получения, оценка этого параметра осложнена необходимостью использовать малогабаритные образцы, не отвечающие требованию стандарта по определению трещиностойкости. Это требование касается соблюдения условия корректности оценки K_{IC}, отвечающего известному соотношению:

$$t \geq 2{,}5 \cdot (K/\sigma_т)^2 \quad (1)$$

связывающему толщину (t) образца с размером пластической зоны, принятой равной отношению $(K/\sigma_т)^2$. При испытании вязких материалов размер пластической зоны становится равным или превышает толщину образца, поэтому коэффициент в этом соотношении значительно снижается.

Для преодоления этой трудности и соблюдения корректности оценки трещиностойкости возможно либо проведение испытаний при пониженной температуре [1], либо нанесение шевронного надреза, исключающего необходимость нанесения усталостной трещины [2]. Оба метода позволяют повысить трехосность напряженного состояния и уменьшить размер пластической зоны в вершине надреза образца. Возможна и оценка характеристики K_Q или K_J [3-5] путем измерения критического раскрытия трещины и соотношения, связывающего этот параметр с J-интегралом или коэффициентом интенсивности напряжений.

В данной работе для оценки трещиностойкости использовали дисковые компактные образцы (рис. 1) с размерами ø20×6мм и предварительно нанесенной в вершине надреза усталостной трещиной. Геометрия образцов отвечала стандарту ASTM E399. Кроме того, испытывали подобные образцы с поверхностным боковым надрезом (рис. 1, а). Усталостную трещину наносили при снижающемся значении размаха коэффициента интенсивности напряжений для предотвращения образования зоны пластической деформации в вершине трещины, влияющей на значение трещиностойкости.



(а) (б)

Рис. 1. - Геометрия образцов (Disk shaped ASTM E399) с поверхностным надрезом (а) и без поверхностного надреза (б)

Материалами исследования служили сталь 20 после улучшения (закалки с температуры 920 °С и высокого отпуска при температуре 620 °С), сталь 20 после РКУП (12 проходов при t=400°С). В результате испытания образцов из стали 20 с надрезом было выявлено, что коэффициент в соотношении (1) увеличился вследствие увеличения стесненности пластической деформации, и как следствие, – возросло значение трещиностойкости (Табл. 1). При испытании менее вязких сталей, нанесение бокового надреза вызвало бы снижение трещиностойкости вследствие изменения механизма вязкого разрушения на хрупкий.

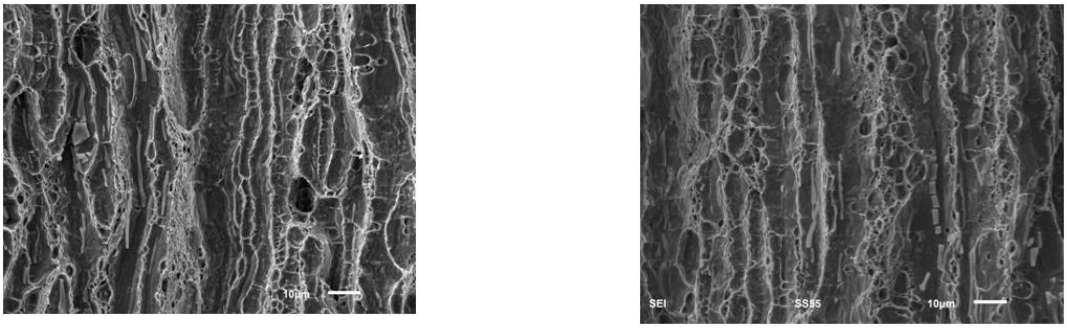
Установлено, что обработка РКУП приводит к значительному (≈34% от исходного состояния) увеличению трещиностойкости.

Табл. 1. -Значения трещиностойкости KQ стали 20 в исходном состоянии и после РКУП

Обработка	№ образца	$t^*/(K_Q/\sigma_{0,2})^2$	K_Q, МПа√м
Ст.20 в исходном состоянии	DT-1	1,06	36,946
	DT-3	1,12	38,346
	DT-4	1,32	41,582
	DT-b	1,2	39,79
	DT-c	**2,2***	48,89
Ст.20, после РКУП, N=12, t=400°С	DT-1	0,74	55,487
	DT-4	1,0	64,786
	DT-5	**1,75***	78,54

Примечание: Звездочкой отмечены образцы с боковым поверхностным надрезом

На электронном растровом микроскопе был изучен микрорельеф разрушения испытанных образцов. В данном случае смены механизма разрушения не произошло, как следует из анализа фрактограмм образцов из стали в исходном состоянии без надреза (рис. 2. а) и с надрезом (рис. 2. б). В обоих случаях наблюдается вязкий рельеф с расслоениями по межфазным границам. Однако глубина этих расслоений при испытании образцов без надреза значительно выше.



(а) (б)

Рис.2. - Фрактограммы изломов образцов из стали 20 без надреза (а) и с надрезом (б)

В работе принимали участие Ю.С. Перминова и А.А. Токарь. Автор выражает благодарность научному руководителю Л.Р. Ботвиной.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН 37П.

Список литературы:

1. Клевцов Г.В., Клевцова Н.А. Влияние низких температур на микромеханизм разрушения материалов с ОЦК- и ГЦК-структурой при однократных видах нагружения//Известия РАН. Серия физическая. 2008. Т.72. №9. С.1362-1366.
2. Дерюгин Е.Е., Лепов В.В. Определение трещиностойкости УМЗ материалов при испытании малоразмерных образцов с шевронным надрезом//Заводская лаборатория. Диагностика материалов №1. 2016. Т.82. С. 64-68.
3. Hohenwarter A. and Pippan R. Fracture and fracture toughness of nanopolycrystalline metals produced by severe plastic deformation. Philos Trans Royal Soc. 2015. V.373. 20140366
4. Hohenwarter A., Pippan R., Mater. Sci. Eng., A 540.2012. P. 89–96.
5. Xian-Kui Zhu, Joyce James A. Review of fracture toughness (G, K, J, CTOD, CTOA) testing and standardization// Engineering Fracture Mechanics. V. 85. 2012. P.1-46

ОСОБЕННОСТИ ДЕНДРИТНОЙ ЛИКВАЦИИ В МОНОКРИСТАЛЛАХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ Ni_3Al, ЛЕГИРОВАННЫХ Cr, Mo, W, Ti, Co и Re

Булахтина М.А.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, m_sm@inbox.ru

Гетерофазные (γ′+γ) сплавы на основе γ′- Ni_3Al типа ВКНА в монокристаллическом состоянии предназначены для изготовления деталей горячего тракта газотурбинных двигателей (рабочие или сопловые лопатки и др.), работающих при температурах (до 1100-1150ºС длительно и до 1200-1250ºС кратковременно), превышающих рабочие температуры никелевых суперсплавов. Одним из важных факторов, определяющих структуру и свойства монокристаллов, не подвергающихся деформации, является дендритная микроликвация, т.е. неравномерное распределение легирующих элементов (ЛЭ) по сечению дендритной ячейки при однородном распределении элементов по высоте монокристалла и его поперечному сечению.

Настоящая работа посвящена изучению особенностей изменения ячеисто-дендритной структуры, формирующейся в (γ′+γ) сплавах на основе γ′- Ni_3Al типа ВКНА в процессе их получения и при воздействии температур и нагрузок. Исследования проведены на образцах, полученных в ФГУП ВИАМ по разработанному совместно с ИМЕТ РАН способу вакуумной индукционной плавки (ВИП), обеспечивающему макроравномерное распределение компонентов сплава в заготовках и монокристаллах благодаря постадийному введению компонентов в расплав с учетом их реакционной активности. После контроля химического состава литые прутки переплавляли в ВИП для последующей направленной кристаллизации (НК). Параметры НК: температурный градиент G = 60-150°С/см, скорость R = 2, 5, 20 мм/мин.

Структура монокристаллов представляет собой двухфазные дендриты (рис. 1 а): выделения твердого раствора на основе никеля γ (вязкая структурная составляющая), которые равномерно распределены в γ′- матрице и образуют сетку прерывистых прослоек (рис. 1 б). В междендритном пространстве расположены относительно крупные выделения γ′- фазы ($\gamma'_{перв}$), формирующиеся при кристаллизации. Основные различия в структуре образцов, полученных с различной скоростью кристаллизации, касаются размера структурных составляющих.

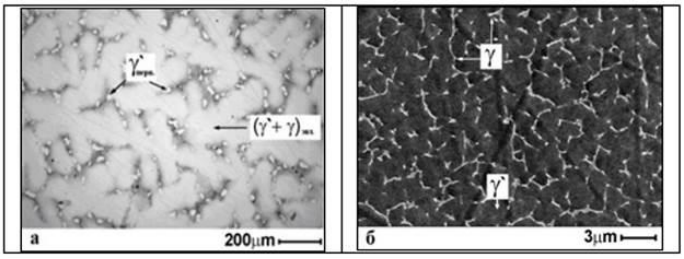


Рис. 1. - Микроструктуры сплава ВКНА-25 с КГО <111> G = 150°С/см, R = 10 мм/мин (а, б).

Для сплавов типа ВКНА на основе Ni_3Al соблюдается правило выведенное для двух- и трехкомпонентных сплавов на основе Ni: если вводимый ЛЭ (Co, W, Re) повышает $T_{пл}$ металла-основы (Ni), $k_р$ >1 (ЛЭ обогащает оси дендритов), если ЛЭ (Al, Ti, Cr, Mo) понижает $T_{пл}$ металла-основы – $k_р$ < 1 (ЛЭ обогащает междендритное пространство). Коэффициент дендритной ликвации $k_л$ определяли как $k_л = c_{од}/c_{мд}$, где $c_{мд}$ – состав в междендритном пространстве. Расположенные в междендритном пространстве $\gamma'_{перв}$ не содержат Re. Рений сосредоточен в γ- Ni прослойках в дендритах. Монокристаллы интерметаллидных (γ′+γ)- сплавов сохраняют гетерофазную структуру вплоть до $t_{solidus}$. Гомогенизация интерметаллидных (γ′+γ)- сплавов возможна за счет устранения или ослабления дендритной ликвации путем растворения $\gamma'_{перв}$ и выравнивания состава осей дендритов и междендритных пространств. Для устранения или ослабления дендритной микроликвации проводили длительную и кратковременную ТО. Характерные микроструктуры сплава ВКНА-1В после ТО по различным режимам приведены на рис. 2, коэффициенты дендритной ликвации приведены в таблице.

После кратковременной ТО1 ниже линии сольвус сохраняются четкие границы между первичными выделениями γ'- Ni_3Al фазы и (γ'+γ) дендритами, как и после НК (рис. 2 а). Увеличение продолжительности ТО и приложение нагрузки σ=50 МПа (ТО2) приводит к размыванию границ первичных выделений γ'- фазы (рис. 2 б).

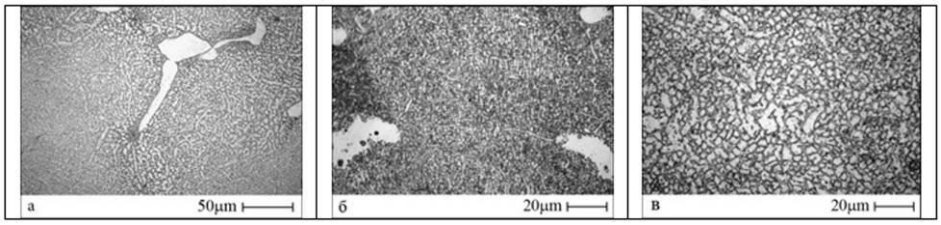


Рис. 2. - Структура монокристаллов сплава ВКНА-1В в состоянии после ТО (а) - ТО1, 1100ºС 4 ч;(б) - ТО2, 1100ºС, 1800 ч, σ=50 МПа; (в) - ТО4, 1320°С 10 ч. Оптическая микроскопия

Табл. - Влияние ТО на коэффициент дендритной ликвации $k_л = c_{од}/c_{мд}$ основных ЛЭ в монокристаллах сплава типа ВКНА-25, G=150ºС/мм, R=10 мм/мин

ТО	Al	Ti	Cr	Co	Mo	W	Re
НК	*0.90*	*0,50*	*0,90*	*1,10*	*0,90*	1,80	*2,2*
ТО1	*0,90*	*0.50*	*0,95*	*1.08*	*0.90*	*1,70*	*2,0*
ТО2	*0,95*	*0,70*	*0,95*	*1.00*	*0.95*	*1,55*	*1,7*
ТО3	*1,00*	*0,85*	*1.00*	*1.00*	*0.97*	*1.15*	*1.3*
ТО4	*1,00*	*0,90*	*1.00*	*1.05*	*1.00*	*1,00*	*1.3*

Повышение температуры ТО до T_{solvus} (ТО3, 1250°С 100 ч;) и дальнейшее повышение до $T_{solidus}$ (ТО4) приводит к исчезновению первичных выделений γ'- фазы (рис. 2 в). При этом происходит перераспределение всех элементов, коэффициенты дендритной микроликвации всех элементов стремятся к единице, кроме Re: $k_л$ сохраняется на уровне не ниже 1,3. В сплавах с Co и Re в осях дендритов, обогащенных Co, W, Re, обнаружены наноразмерные выделения рений-содержащих дополнительных фаз (рис. 3). Состав достаточно крупных частиц, в том числе игольчатых может быть описан как $Ni_{46-48}(Co+Re)_{15-16}$ $(Mo+Cr+W)_{31-33}Al_5$. Состав (ат. %) субмикронных дополнительных фаз может быть описан как $Ni_{32-36}(Cr, Mo, W)_{45-46}(Re, Co)_{19-22}$. Составы наиболее дисперсных частиц соответствуют Р- фазе – тройному интерметаллиду системы Ni-Mo-Re, а составы более крупных, соответствуют δ- фазе.

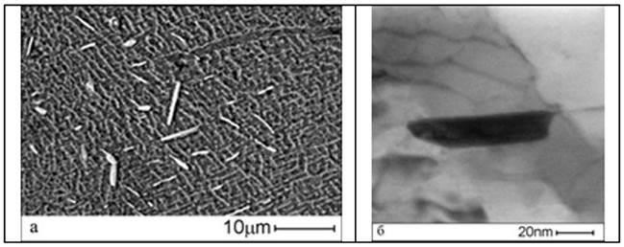


Рис. 3.- Re-содержащие фазы в осях дендритов монокристалла сплава ВКНА-25 после ТО1 и испытаний на ползучесть при 1100ºС σ=50 МПа (испытание прекращено через 1820 ч, примерно 1/3 ресурса).

«Устойчивая» дендритная ликвация рения является одним из основных факторов, определяющих высокие характеристики жаропрочности рений-содержащих (γ′+γ) сплавов на основе γ′- Ni_3Al. Она может быть объяснена несколькими причинами: исходно неоднородным распределением Re при кристаллизации ($k_р$ >1, Re обогащает оси дендритов), обеднением рением междендритного пространства из-за отсутствия растворимости в $γ'_{перв}$, более низкой диффузионной подвижностью Re по сравнению со всеми остальными ЛЭ, включая более тугоплавкий W, и закреплением Re в осях дендритов за счет формирования частиц дополнительных рений- содержащих фаз (Р и δ). Изменение микроструктуры при ТО влияет на жаропрочность сплавов. Снижение объемной доли $γ'_{перв}$ в безрениевом сплаве ВКНА-1В после высокотемпературной ТО приводит к снижению его долговечности. Повышение долговечности этого сплава после ТО1 (Т=1150ºС, $<T_{solvus}$) связано со снятием литейных и поверхностных напряжений, вызванных механической обработкой. Для сплавов с Co и Re для максимально возможного ослабления дендритной микроликвации и последующего

формирования дисперсных и наноразмерных частиц дополнительных фаз, содержащих Re и Co, необходима высокотемпературная ТО при $T_{solvus} \leq T \leq T_{solidus}$, поскольку в этих сплавах замедлены диффузионные процессы.

Автор выражает благодарность проф., д.т.н. Поваровой К.Б. и к.т.н. Дроздову А.А. за руководство при проведении работы и помощь в обсуждении результатов исследования.

Работа выполнена по государственному заданию № 075-00746-19-00 и при финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 16-03-00721 а, 19-03-00852 а).

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ФОРМИРОВАНИЕ МАГНИТНЫХ ГИСТЕРЕЗИСНЫХ СВОЙСТВ МАГНИТОТВЕРДОГО СПЛАВА 28Х10КВ

Вомпе Т.А.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, tvompe@imet.ac.ru

Исследование и разработка новых магнитотвёрдых материалов без редкоземельных материалов является актуальной научной задачей [1,2]. Сплавы на основе системы Fe-Cr-Co обладают оптимальным сочетанием как магнитных, так и механических свойств и могут быть использованы в магнитных системах, испытывающих большие динамические и статические нагрузки.

Формирование высококоэрцитивного состояния в Fe-Cr-Co сплавах происходит в результате спинодального распада α-твёрдого раствора на две когерентно связанные фазы: сильномагнитную α_1 богатую Fe и Co, и слабомагнитную α_2-фазу, богатую Cr [3], и дальнейших отпусков. Особое внимание уделяют режимам термической обработки сплавов. Исходя из механизма формирования высококоэрцитивного состояния в данных сплавах [4], магнитные гистерезисные свойства зависят от начальной температуры термомагнитной обработки, и скоростей охлаждения. С технологической точки зрения ступенчатая термообработка была заменена на двухступенчатую [5,6].

Целью данной работы было изучение влияния режимов термической обработки на магнитные гистерезисные свойства сплава 28Х10КВ в анизотропном и изотропном состояниях.

Образцы магнитотвердого сплава 28Х10КВ получали методом порошковой металлургии в ИМЕТ РАН. Спекание образцов проводили в вакуумной шахтной печи СШВ-1,25/24-И1. Также проводили исследование процессов спекания порошкового сплава. Магнитные свойства образцов изучали в анизотропном (после термомагнитной обработки) и изотропном (после термической обработки) состоянии. Термомагнитную обработку проводили в лабораторной печи с панцирным электромагнитом в магнитном поле напряженностью H = 320 кА/м. Термическую обработку проводили в лабораторных печах муфельного типа. Магнитные гистерезисные свойства изучали на гистерезисграфе Permagraph L EP-3.

Оптимизацию режимов термической обработки проводили методом планирования эксперимента с построением центрального композиционного плана 2^3 + звездные точки.

В результате проведенной работы были получены следующие средние значения магнитных гистерезисных свойств: на изотропном сплаве – Br = 0,85 Тл, Hc = 27,3 кА/м, (BH)max = 8,0 кДж/м^3; на анизотропном сплаве — Br = 1,3 Тл, Hc = 44,8 кА/м, (BH)max = 41,5 кДж/м^3.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю д.т.н. Миляеву И.М.

Работа выполнялась по государственному заданию № 075-00746-19-00. Исследование режимов спекания исследованных сплавов выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-03-00666.

Список литературы:

1. Mohapatra J., Liu J.P. Rare-Earth-Free Permanent Magnets: The Past and Future // Handbook of Magnetic Materials. 2018. P. 1–57.
2. Coey J.M.D. Perspective and Prospects for Rare Earth Permanent Magnets // Engineering. 2019.
3. Kaneko H., Homma M., Nakamura K. New Ductile Permanent Magnet of Fe-Cr-Co System // AIP Conf. Proceedings. Magn. Magn. Mater. 1971. № 5. P. 1088–1092.
4. Миляев И.М., Миляев А.И., Юсупов В.С. О механизме формирования высококоэрцитивного состояния в наноструктурированных магнитотвердых сплавах системы Fe-Cr-Co и Fe-Ni-Al-Co-Cu // Металлы. 2009. № 3. С. 83–86.

5. Пруцков М.Е., Миляев И.М., Юсупов В.С., Миляев А.И. Влияние термической обработки на формирование магнитных гистерезисных свойств Fe-Cr-Co магнитотвердого сплава // Физика и химия обработки материалов. 2011. Vol. 3. С. 38–42.
6. Sugimoto S. et al. Improvements of the magnetic properties of equiaxed Fe-Cr-Co-Mo hard magnets by two-step thermomagnetic treatment // IEEE Trans. Magn. 1987. Vol. MAG-23, № 5. P. 3193–3195.

ВЛИЯНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ γ→α ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОСЛЕ НЕПРЕРЫВНОГО ОХЛАЖДЕНИЯ В ДОЭВТЕКТОИДНОЙ СТАЛИ ФЕРРИТНО-ПЕРЛИТНОГО КЛАССА НА МЕХАНИЗМ ХРУПКОГО РАЗРУШЕНИЯ

Воркачев К.Г.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, kvorkachev@imet.ac.ru

Ферритно-перлитная (Ф-П) микроструктура листового проката доэвтектоидных сталей в условиях промышленного производства формируется в процессе непрерывного охлаждения после горячей прокатки и/или нормализации. При изучении механизма образования пластинчатого перлита методами оптической металлографии было показано, что в процессе γ→α превращения могут формироваться как отдельные зерна перлита [1,2], так и зерна, в которых наблюдается непрерывность между доэвтектоидным ферритом и перлитным ферритом [3]. Одновременное присутствие обоих случаев наблюдалось при изучении методом дифракции отраженных электронов (ДОЭ) Ф-П микроструктуры как доэвтектоидной стали [4], так и стали эвтектоидного состава, подвергнутой специальной термической обработке [5]. Однако, никаких предположений о природе описанной двойственности и ее влиянии на механизмы хрупкого разрушения сделано не было.

Целью настоящей работы является изучение влияния особенностей γ→α превращения после непрерывного охлаждения в доэвтектоидной стали ферритно-перлитного класса на механизм хрупкого разрушения.

Исследование проведено на образцах листового проката низкоуглеродистой низколегированной марганцовистокремнистой стали 09Г2С после горячей прокатки.

Изучение микроструктуры проводилось на двухлучевой системе CrossBeam 1540EsB (Carl Zeiss). Металлографические шлифы были вырезаны в продольной плоскости листа и подготовлены по стандартным методикам. Для снятия деформированного поверхностного слоя, на последнем этапе подготовки применялась полировка суспензиией коллоидного кремния с размером частиц 0,05 мкм.

Для оценки влияния микроструктуры на механизм хрупкого разрушения был изучен металлографический шлиф сечения поверхности разрушения стандартного образца с U-образным надрезом, который был подвергнут испытанию на ударный изгиб на маятниковом копре Roell Amsler RKP-450 (Zwick/Roell) при температуре -196°С.

Изучение микроструктуры методом ДОЭ и просвечивающей Кикучи дифракции (ПКД) в РЭМ подтвердило, что в процессе непрерывного охлаждения в микроструктуре Ф-П стали формируются как отдельные перлитные зерна (П1), так и истинные сростки доэвтектоидного и перлитного феррита (П2), рис. 1. Показано, что перлитный феррит П2 в сростках и доэвтектоидного феррит Ф имеют одну и ту же ориентацию, рис. 1 (а). Изучение, вырезанной фокусированным ионным пучком, ламели, методом ПКД выявило отсутствие границы между доэвтектоидным и перлитным ферритами в двух взаимно перпендикулярных плоскостях, рис. 1 (в,г). Характер профиля разориентаций на границе между Ф и П2, рис. 1 (д), указывает на эпитаксиальный характер роста перлитного феррита П2. Между пограничными точками ферритов разориентация составляет ~0,1°. В свою очередь, наблюдаемые на рис. 1 (в,г) локальные отклонения ориентации перлитного феррита П2 в сростках связаны с дефектами роста пластин цементита [4].

На рис. 2 и 3 показаны поверхности разрушения отдельных зерен перлита П1 и сростков доэвтектоидного и перлитного феррита П2. В первом случае одному перлитному зерну соответствует одна фасетка, рис.2. В случае разрушения сростков, магистральная трещина не меняет своего направления, рис. 3.

Заключение.

В Ф-П микроструктуре доэвтектоидных сталей после непрерывного охлаждения могут одновременно наблюдаться два варианта γ→α превращения: с отдельными зернами перлита и сростками доэвтектоидного и перлитного феррита.

Установлена различная чувствительность отдельных зерен перлита и сростков к распространению хрупкой магистральной трещины при испытаниях на ударный изгиб. При разрушении зерен перлита происходит изменение направления распространения магистральной трещины. В свою очередь, механизм разрушения сростков аналогичен механизму разрушения доэвтектоидного феррита. Магистральная трещина разрушает сросток как единое зерно.

Показанные особенности γ→α превращения в дальнейшем позволят уточнить метод определения размера зерен и соотношение микроструктура/механические свойства для доэвтектоидных Ф-П сталей.

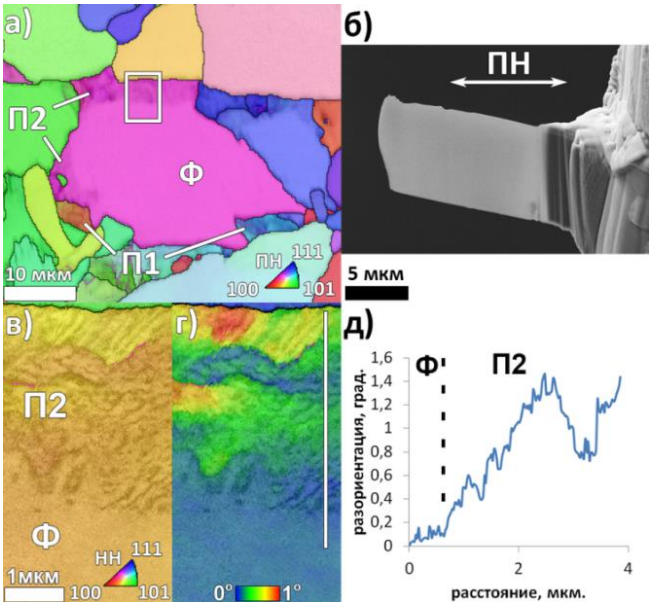


Рис. 1. - Сростки в Ф-П стали. Сталь 09Г2С ГК: (а) карта ОПФ + BS, ДОЭ; (б) ламель для ПКД, РЭМ; (в) карта ОПФ + BS, ПКД; (г) карта GROD + BS, ПКД; (д) профиль разориентаций, ПКД.

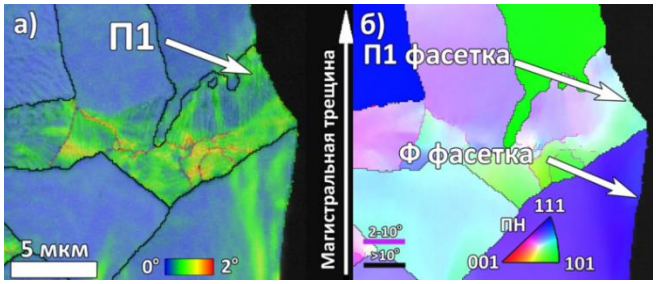


Рис. 2. - Поверхность разрушения. Сталь 09Г2С ГК, ударный изгиб -196. ДОЭ: (а) карта КСР + BS; (б) карта ОПФ.

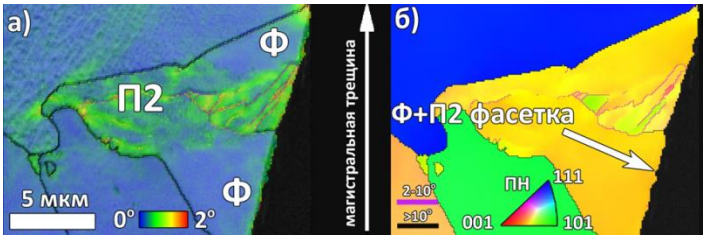


Рис. 3. - Поверхность разрушения. Сталь 09Г2С ГК, ударный изгиб -196. ДОЭ: (а) карта КСР + BS; (б) карта ОПФ.

Выражаю благодарность научному руководителю академику д.х.н. Солнцеву К.А., научному консультанту к.т.н. Кантору М.М.

Список литературы:

1. Smith, G.V., Mehl, R.F. Lattice relationships in decomposition of austenite to pearlite, bainite and martensite // *Trans. AIME. 1942. – P. 211-226.*

2. Howell, R. The pearlite reaction in steels: Mechanism and crystallography. Part I. From H.C. Sorby to R.F. Mehl // *Mat. Characterization. 1998, - 40. - P. 227-260.*
3. Hillert, M. The formation of pearlite. Decomposition of austenite by diffusional processes // *N.Y.: Interscience Publishers, 1962.*
4. Кантор, М.М., Воркачев, К.Г. Микроструктура и субструктура перлита доэвтектоидных ферритно-перлитных сталей // *MuTOM. 2017, -5., С. 3-8.*
5. Walentek A. Quantitative characterization of microstructure of two phase materials. The case of pearlite. // *Thesis Katholike univeraiteit Leuven. 2007.*

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ С АЛЮМИНИЕВОЙ МАТРИЦЕЙ И УГЛЕРОДНЫМ ВОЛОКНОМ

Галышев С.Н.
Россия, Институт физики твёрдого тела РАН, galyshew@gmail.com

Полимерные композиты благодаря высокой прочности и низкому весу с большим успехом всё больше и больше вытесняют традиционные конструкционные материалы, такие как алюминиевые, медные и титановые сплавы. Однако область применения углепластика ограничена низкими эксплуатационными температурами (до 300 °С) и невысокой трещиностойкостью (не более 3 МПа*м^1/2). Эти параметры особенно актуальны для авиационной и ракетно-космической отраслей. Эффективная замена легким и прочным композитом массивных металлических силовых элементов в конструкции современных летательных аппаратов (в т. ч. сверхзвуковых) становится возможной только при замене полимерной матрицы на металлическую, например, алюминиевую.

Известно не более десятка случаев практического применения композитов с углеродным волокном и металлической матрицей [1]. Причиной этого являются недостаточные механические свойства таких композитов, что в свою очередь связано с химическим взаимодействием на границе между матрицей и волокном и образования «сильной» связи между ними.

Решением проблемы низких механических свойств является создание «слабых» связей на указанных границах или, другими словами, механического «предохранителя» неустойчивого распространения трещины, что экспериментально и теоретически доказано в современной механике разрушения. На сегодняшний день в открытой печати нет ни одной работы, где систематически исследована управления прочностью границы матрица-волокно в углеалюминиевом композите возможность.

Прочные связи на границе между матрицей и волокном возникают в первую очередь из-за химического взаимодействия последних. Очевидно, что для управления прочностью границы, в первую очередь необходимо ограничить химическое взаимодействие на границе. Это возможно сделать двумя методами, применяемыми в настоящем проекте.

Прежде всего, следует отметить, что указанное взаимодействие происходит в процессе получения композита, когда расплав алюминиевой матрицы пропитывает углеродное волокно. Чем дольше жидкий алюминий контактирует с волокном, тем больше степень взаимодействия между ними. Это означает, что прочностью границы можно управлять, варьируя временем контакта между будущей матрицей и волокном. Этот прием является первым способом ограничения химического взаимодействия. Реализация этого приема на практике лучше всего воплощена в технологии протяжки углеродной нити через алюминиевый расплав, подвергнутый ультразвуковой обработке. По сравнению с другими технологическими схемами, где минимальное время контакта расплава с волокном составляет от нескольких минут до десятков секунд, указанная технология позволяет сократить время контакта до нескольких долей секунды. Для ограничения химического взаимодействия такие малые времена контакта являются вполне оправданными, поскольку наиболее интенсивное взаимодействие происходит в первые доли секунды с момента контакта углеволокна и жидкого алюминия. Отметим, что для обеспечения полной пропитки углеволоконной нити за доли секунды требуется высокая удельная мощность ультразвуковой обработки расплава (не менее 100 Вт/см2).

Вторым способом ограничения химического взаимодействия и управления прочностью границы матрица-волокно является использование барьерных покрытий на поверхности волокна [2]. Такое покрытие должно обладать рядом характеристик, а именно:

(1) Химическая инертность по отношению к алюминиевому расплаву и углеволокну в диапазоне температур на 200-300 °С выше температуры плавления матрицы.

(2) Простота и невысокая стоимость технологии нанесения, в противном случае возможность коммерциализации значительно ограничивается.

(3) Небольшая прочность и хрупкость, поскольку само покрытие выполняет функцию «слабой границы» (механического «предохранителя»).

Всеми этими характеристиками обладают оксидные покрытия, полученные золь-гель методом.

В докладе проведен анализ влияния структуры углеалюминиевого композита на характер его разрушения и механические свойства, с целью повышения последних, в частности:

1. Показано влияние барьерного золь-гель покрытия на характер разрушения и прочность композита. Средняя прочность композита с углеволокном без покрытия составила 204±15 МПа, с золь-гель покрытием 667±23 МПа. Композит с непокрытыми волокнами имеет хрупкий характер разрушения, поверхность разрушения плоская. Образцы с покрытыми волокнами разрушаются не хрупко, поверхность разрушения более развита. На обсуждение выносятся возможные причины влияния барьерного золь-гель покрытия на механические свойства углеалюминия.

2. Показана возможность получения композитной проволоки с матрицей из алюминиевого сплава и непрерывного высокомодульного углеволокна с прочностью при изгибе около 1500 МПа [3]. Обсуждается качественная взаимосвязь между прочностью углеалюминиевого композита, рельефом поверхности разрушения и деградацией поверхности углеволокна.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке ИФТТ РАН в рамках Государственного задания. Автор выражает благодарность профессору, д.т.н. Сергею Тихоновичу Милейко за плодотворное обсуждение результатов и консультацию при подготовке настоящего материала.

Список литературы:

1. K.M. Sree Manu, L. Ajay Raag, T.P. D. Rajan, Manoj Gupta, B.C. Pai, Metall and Materi Trans B, 2016, 47, 2799 – 2819.
2. H. Hu, B. Pang, Y. Zhu, Y. Fu. Textile Research Journal, 2016, 87, 2233–2241.
3. С.Н. Галышев, А.И. Гомзин, Р.Ф. Галлямова, А.Ю. Назаров, Э.Л. Варданян, Ф. Ф. Мусин. Композиты и наноструктуры, 2018, 3, 129 – 133.

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ ТЕРМООБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОПРОЧНЫХ МАРТЕНСИТОСТАРЕЮЩИХ СТАЛЕЙ

Гидиятуллина И.И

Россия, Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева – КАИ, lady.Ilsina@yandex.ru

Разработка новых материалов и технологий их производства является одним из основных направлений развития современной авиационно-космической техники и других высокотехнологичных отраслей машиностроения.

Высокопрочная сталь широко применяется в авиакосмической техники, где важно снижение веса. Авиационные материалы должны обладать такими свойствами, как технологичность, низкая плотность, высокая прочность при эксплуатации. Поэтому основными требованиями к данным типам стали являются: необходимая прочность, хорошая ударная вязкость, повышенная длительная прочность, достаточная пластичность, хорошая свариваемость, высокая коррозионная стойкость. Создание коррозионностойких сталей с высокими физико - механическими свойствами является актуальной задачей. К материалам, которые обладают такими физико - механическими свойствами, относят мартенситостареющие стали.

Наличие в составе стали таких элементов, как титан и углерод, существенно влияют на механические свойства сталей. Титан способствует выделению интерметаллических фаз при старении, тем самым повышая прочностные свойства стали. Также углерод повышает прочность стали, образуя пластинчатый мартенсит. Механические свойства большинства мартенсито-стареющих сталей зависят от наличия остаточного аустенита, его процентного содержания, формы и распределения. Для достижения механических свойств важно поддерживать количество остаточного аустенита в строго заданных пределах.

При эксплуатации деталей из этих сталей возникают значительные нагрузки. Это приводит к превращению части остаточного аустенита в мартенсит, что в итоге может привести к ухудшению

пластичности и вязкости, в местах значительных напряжений. Под влиянием нагрузок образуются усталостные напряжения, которые способствуют разрушению материала.

Исходя из вышеизложенного, актуальной задачей в настоящее время является повышение прочностных свойств изделий с высокой пластичностью.

В промышленности успешно используются низкоуглеродистые мартеновские стали с прочностью >1700 МПа системы легирования Fe–Ni–Co–Mo и >1350 МПа на основе системы Fe–Cr–Ni, которые обладают оптимальным сочетанием прочности и пластичности, а также технологическими свойствами. Однако для особо нагруженных деталей и узлов возникает необходимость повышения пластических и вязкостных свойств за счет стабилизации остаточного аустенита, что будет показано на примере сталей.

Для повышения прочностных свойств изделий, мартенситостареющие стали подвергают различным режимам термической обработки.

Различное количество остаточного аустенита в образцах, полученных с помощью их термической обработки при разных режимах с изменением продолжительности воздействия и температуры представлены в таблице 1.

Табл. 1. - Режимы термической обработки и содержание остаточного аустенита в образцах сталей 08Х15Н5Д2Т и 03Н18К9М5Т

Сталь	Термическая обработка	Содержание остаточного аустенита, %
08Х15Н5Д2Т	Закалка в воде, отпуск при 550–625°С в течение 1 ч, охлаждение на воздухе	7–13
03Н18К9М5Т	Предварительный двукратный отжиг, закалка, отпуск, охлаждение на воздухе	18
	Отжиг в течение 2 ч, охлаждение с печью	22

Для минимизации изменения размеров деталей содержание остаточного аустенита в стали должно находиться в достаточно узком диапазоне. При изготовлении болтов в авиационной промышленности поддерживают содержание остаточного аустенита в готовых изделиях 15–20%.

Из таблицы 1, видно, что количество остаточного аустенита в образцах изменяется от 7 до 13% – для стали 08Х15Н5Д2Т и от 18 до 22% – для стали 03Н18К9М5Т для обеспечения заданного уровня механических свойств. Для стали 08Х15Н5Д2Т увеличение температуры отпуска с 550 до 625°С увеличивает количество остаточного аустенита. Это вызвано процессом перестаривания и разупрочнением мартенситной матрицы. После термической обработки стали 03Н18К9М5Т в режиме максимальных прочностных свойств (температура отпуска 450°С), наблюдается содержание остаточного аустенита, равное 18%, максимальное его содержание 22% получается после отжига при температуре 600°С в течение 2 часов с последующим охлаждением в печи, так как в последнем случае отсутствует мартенситная структура, образующегося при закалке.

Характерной особенностью исследуемых сталей в двухфазном состоянии является наличие деформационных фазовых превращений, обусловленных метала-стабильностью исходной структуры: на порог холодноломкости, скорость трещинообразования и стабильность аустенита существенно влияет содержание никеля. Таким образом, изменяя содержание никеля в определенных пределах, можно достичь заданного сочетания механических свойств.

Количество остаточного аустенита можно регулировать продолжительностью выдержки – от 2 до 12 минут при закалке с температурой 820°С. Увеличение содержания аустенита в стали вызывает снижение прочности приблизительно на 10–11 МПа.

На уровень ударной вязкости наибольшее влияние оказывает аустенит, который с увеличением его содержания, увеличивается ударная вязкость в несколько раз. После выдержки при температуре 490°С количество остаточного аустенита в пределах 10–25% является оптимальным при общем количестве аустенита 25–40%. При таком соотношении достигаются высокие свойства механических характеристик стали.

Автор выражает благодарность научному руководителю к.х.н. Желовицкой А.В.

Список литературы

1. Маркова Е.С., Покровская Н.Г., Шалькевич А.Б., Громов В.И. Мартенситостареющие стали – новые перспективные материалы для валов ГТД // Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 81–84.
2. Силин А.А., Крикушенко Е.С., Алексеев В.В., Силина В.И., Белоусов В.В. Способ термической обработки мартенситно-стареющих сталей 08Х15Н5Д2Т, 06Х14Н6Д2МБТ и 07Х16Н6 // Металловедение и термическая обработка металлов. 2013. №3. С. 23–26.
3. Махнева Т.М. Хладноломкость коррозионностойкой мартенситно-стареющей стали 08Х15Н5Д2Т // Металловедение и термическая обработка металлов. 2011. №12. С. 3–7.

ТЕРМОКОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ДИЛАТАЦИЯ МЕМБРАННОГО СПЛАВА Pd-8 МАС.% Pb

Горбунов С.В.
Российская Федерация, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, sgorbunov@imet.ac.ru

Отличительной особенностью мембранных сплавов на основе палладия является их способность к растворению водорода непосредственно из газовой фазы до высоких концентраций n= 0.3-0.6 ат (H)/ат (Me). Растворение сопровождается значительными деформациями, которые могут приводить к возникновению напряжений и последующей разгерметизации мембран. В связи с этим данные по коэффициентам дилатации мембранных сплавов палладия имеют первостепенное значение для конструирования фильтрующих элементов и выбора оптимальных условий их эксплуатации [1].

Цель данной работы состояла в изучении термоконцентрационной дилатации мембранного сплава твердого раствора Pd-8 мас.% Pb в зависимости от рабочих параметров (T, P). Для определения данного параметра была разработана авторская методика и создана оригинальная установка, а также методом холодной прокатки с промежуточными вакуумными отжигами изготовлены образцы мембран толщиной 50 мкм.

В ходе экспериментов было выявлено, что сплав имеет низкую склонность к дилатации, так при работе в водороде при температуре 350℃ его термоконцентрационная дилатация (Δl/l) составила 0.7%.

Учитывая то, что сплав Pd-8 мас.% Pb обладает высокой водородопроницаемостью и хорошими прочностными характеристиками [2], его можно рекомендовать в качестве основы для изготовления высокопроизводительных мембран для глубокой очистки водорода и разделения газовых смесей.

Хочу выразить благодарность в постановке и проведении работы заведующему лабораторией №12, член-корреспонденту РАН Бурханову Г.С. и старшим научным сотрудникам лаборатории 12 Рошан Н.Р. и Чистову Е.М.

Работа выполнена в рамках государственного задания № 075-00746-19-00

Список литература:
1. *Н.А. Галактионова* / Водород в металлах // М.: Металлурги 1967 304с.
2. *Горбунов С. В., Канныкин С. В., Пенкина Т. Н., Рошан Н. Р., Чистов Е. М., Бурханов Г. С.* Сплавы палладия со свинцом для очистки и выделения водорода из водородсодержащих газовых смесей // Металлы. 2017. № 1. С. 63.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ ОБЛАСТЕЙ Л63 ПОСЛЕ ЛАЗЕРНОЙ РЕЗКИ

Гусев А.Д.
Россия, Тульский государственный университет, dkines@gmai.com

Лазерная резка (ЛР) – распространенный и эффективный метод обработки металла. Для расширения практического применения данного метода выполнен достаточный объем исследований свойств стали разных марок, количество публикаций, посвященных изучению влияния лазерной резки на микроструктуру и микротвердость приповерхностных областей сплавов на основе меди ограничено [1].

Целью данной работы является исследование приповерхностных областей листов Л63 (ГОСТ 15527-2004) толщиной 2 мм после ЛР по различным режимам. Мощность варьировали в диапазоне 1000-1400 Вт, скорость – 1500-2500 мм/мин, фокусное расстояние – 293-297 мм, давление вспомогательного газа и диаметр сопла – 12 атм и 1,5 мм соответственно.

Макрофрактографический анализ поверхности реза выполнен для определения ширины зон лазерного воздействия и выдувания газом, а также подтверждения отсутствия грата. Анализ проводился при помощи стереоскопического микроскопа и фотоаппарата. Расчет распределения температур от поверхности реза в глубь образца после ЛР по различным режимам проводили по рекомендациям [2]. Измерение микротвердости приповерхностных областей по методу Виккерса (ГОСТ 2999-75) выполнен на твердомере HV1000 (нагрузка 0,1 кг, время выдержки 10 с). Микроскопический анализ на оптическом микроскопе Axio Observer при увеличении (х200) осуществляли на микрошлифах, площадь поверхности которых включала область вблизи кромки реза.

Макрофрактографический анализ показал две зоны на поверхности реза – зона лазерного воздействия и зона выдувания газом. Зона лазерного воздействия составляет в среднем 7 % от толщины листа после всех режимов ЛР.

Расчет распределения температур позволил сделать вывод о том, что высокие температуры непосредственно у края реза снижаются постепенно по мере удаления от него таким образом, что протяженность зоны термического влияния (ЗТВ) составляет от 1 до 1,4 мм. Изменение мощности оказывает более значительное влияние на размер ЗТВ, чем вариации скорости. За счет изменения значений мощности можно увеличить протяженность ЗТВ до 25 %, скорости ЛР – до 8 %.

При режиме ЛР с максимальными значениями мощности (1400 Вт) и скорости (2500 мм/мин) вблизи поверхности реза были обнаружены микротрещины.

Микротвердость от поверхности реза при всех режимах ЛР остается неизменна по всей протяженности ЗТВ. Проведен дисперсионный однофакторный анализ, который свидетельствует о том, что на средний уровень микротвердости приповерхностной области режимы ЛР оказывают незначимое влияние.

Изменений в структуре приповерхностных областей по сравнению с исходным состоянием не обнаружено.

Результаты могут быть использованы для процессов ресурсосберегающих обработки и создания новых конструкционных материалов [3-7].

Автор выражает благодарность к.т.н., доц. Тихоновой И.В. и лауреату государственной премии РФ Минаеву И.В. за консультации при выполнении работы.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки РФ по проекту №11.6682.2017/8.9.

Список литература:

1. Технологические процессы лазерной обработки: Учеб. пособие для вузов / Под ред. А. Г. Григорьянца. М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2006. 664 с.
2. Безъязычный В. Ф. Расчетное определение температуры в поверхностном слое детали при лазерной резке / В. Ф. Безъязычный, А. А. Семенов // Упрочняющие технологии и покрытия. 2013. № 7. С. 35-40.
3. Комплекс научно-технических, проектно-конструкторских и технологических разработок по созданию, изготовлению и внедрению высокоточного импортозамещающего оборудования качественной лазерной и газо-плазменной обработки листового проката: монография / Н. Н. Сергеев, А. Н. Сергеев, А. Е Гвоздев, И. Л. Грашкин, И. В. Минаев, С. И. Полосин, И. В. Тихонова, А. Е. Чеглов, Д. М. Хонелидзе.; под ред. д-ра техн. наук проф. Н.Н. Сергеева. Тула: Изд-во ТулГУ, 2014. 188 с. ISBN: 978-5-7679-2834-7.
4. Гвоздев А.Е., Голышев И.В., Минаев И.В., Сергеев А.Н., Сергеев Н.Н., Тихонова И.В., Хонелидзе Д.М., Колмаков А.Г. Многопараметрическая оптимизация параметров лазерной резки стальных листов // Материаловедение. 2015. № 2. С. 31-36.
5. Технология металлов и сплавов: учебник / Н.Н. Сергеев, А.Е. Гвоздев, Н.Е. Стариков, В.И. Золотухин, А.Н. Сергеев, А.Д. Бреки, О.В. Кузовлева, Г.М. Журавлёв, Д.А. Провоторов.; Под ред. проф. Н.Н. Сергеева. Тула: Изд-во ТулГУ, 2017. 490 с.
6. Новые конструкционные материалы: учебное пособие / А.Е. Гвоздев, Н.Е. Стариков, В.К. Зеленко, О.В. Кузовлева, А.Н. Сергеев, В.Ю. Кузовлев, А.А. Калинин, А.В. Маляров.; под общей ред. проф. А.Е. Гвоздева Тула: Изд-во ТулГУ, 2017. 296 с.
7. Основы лазерной и газоплазменной обработки конструкционных сталей / Н. Н. Сергеев, И. В. Минаев, И. В. Тихонова, А. Н. Сергеев, С. Н. Кутепов, М. Ю. Комарова, А. Е. Гвоздев. Тула: Изд-во ТулГУ, 2018. 283 с.

ИСПЫТАНИЯ МНОГОСЛОЙНОГО НАГРЕВАТЕЛЯ С МИНИМАЛЬНЫМ ГААЗОВЫДЕЛЕНИЕМ ДЛЯ ЗЕРКАЛ ТЕЛЕСКОПА КОСМИЧЕСКОГО БАЗИРОВАНИЯ

Демина В.Д.

Россия, г. Химки, АО «НПО Лавочкина», metall@laspace.ru

В настоящее время сохраняется тенденция роста требований к улучшению качества изображений, получаемых телескопами космического базирования. Один из важнейших критериев высокого качества изображений в диапазоне длин волн около 150 нм и ниже, – минимизация молекулярного загрязнения на поверхности зеркал телескопа. Одним из способов минимизации молекулярного загрязнения является нагрев зеркал телескопа и использование в составе космического аппарата материалов с минимальным газовыделением.

На основании вышеизложенного, необходимо разработать нагреватель для зеркал телескопа космического базирования с минимальным газовыделением и способностью работать после воздействия вибрации и факторов космического пространства. Предлагаемые ранее композиции на основе органических материалов и входящих в состав связующих смол и клеев обладают повышенным газовыделением, поэтому был разработан нагреватель, состоящий из преимущественно металлических материалов и материалов с минимальным газовыделением.

Данный нагреватель представляет собой металлическую подложку, на которую последовательно нанесены диэлектрический, токопроводящий и защитный слои.

Были проведены испытания нагревателя на воздействие низкого давления и низких температур. Результаты испытаний удовлетворительные (изменение сопротивления до 0,6 %).

Испытания на газовыделение нагревателя также показали удовлетворительные результаты (общая потеря массы 0,57 %).

После испытаний на воздействие вибрации мощность нагревателя увеличилась. Для исследования причин изменения характеристик нагревателя были проведены соответствующие работы.

При проектировании контактной группы была разработана механическая схема крепления контактов (рис. 1). Напряжение на нагревательный элемент от токопроводящей латунной шины передается через индиевую шайбу. Для фиксации индиевой шайбы в шине предусмотрено углубление. При затяжке болтов индиевая шайба немного деформируется, что позволяет создать лучший контакт с шиной и контактной площадкой нагревателя, при этом не повреждая его.

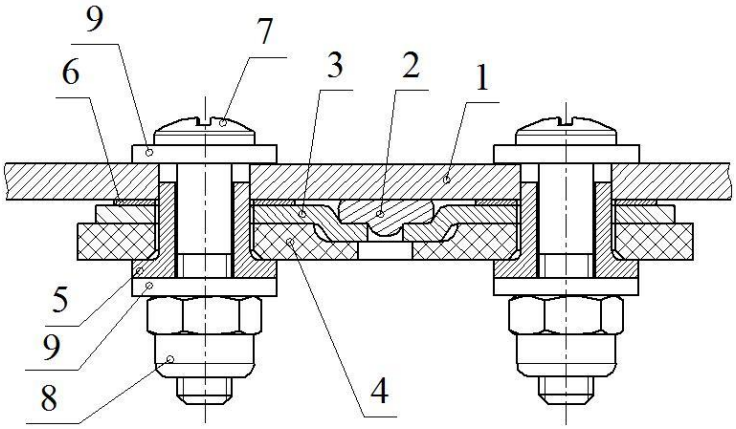


Рис. 1 - Схема контактной группы. 1 – нагреватель, 2 – шайба, 3 – шина, 4 – накладка изолирующая, 5 – втулка, 6 – шайба изолирующая, 7 – болт 3-11-Хим.Пас. ОСТ 1 31102-80, 8 – гайка 3-Хим.Пас. ОСТ 1 330055-80, 9 – шайба 1-3-8-Хим.Пас. ОСТ 1 34508-80

Вся система крепежа изолирована от токопроводящей части изолирующими шайбами, втулками и накладками из модифицированного фторопласта.

При визуальном осмотре были выявлены изменения в зоне контактной площадки (механический способ крепления). Также было отмечено изменение сопротивления нагревателя при затяжке контактной группы.

Теплограмма работающего нагревателя показала неравномерность нагрева поверхности зоны нагревателя (интервал температуры поверхности нагревателя от плюс 25 °С до плюс 39,1 °С). Будут проведены дополнительные исследования нагревателя в этой зоне (рис. 2).

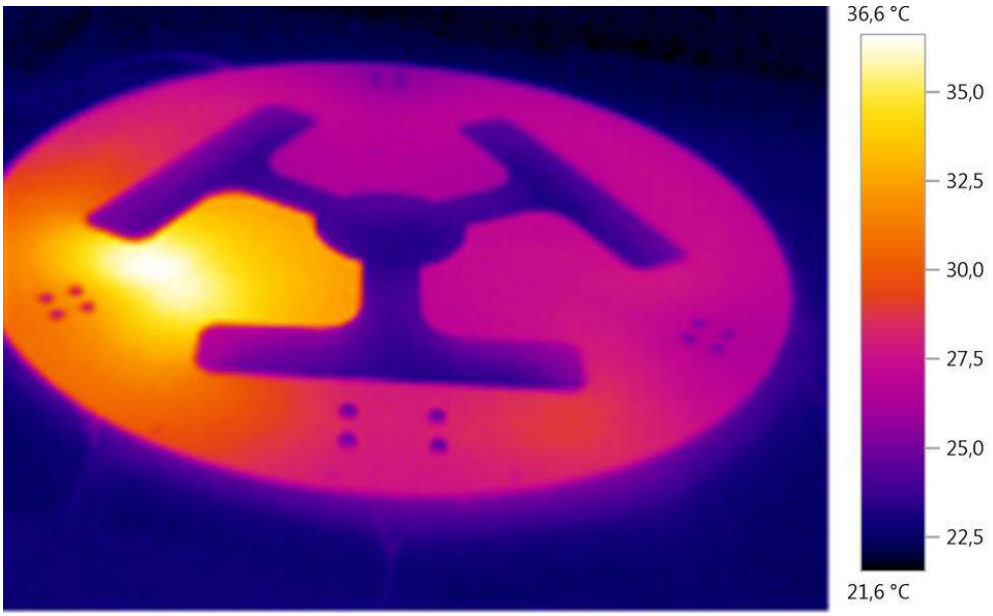


Рис. 2. – Теплограмма работающего нагревателя с поврежденной зоной

Автор выражает особую благодарность за помощь в проведении испытаний Баженову О.П., Моишеева А.А., Штокала А.О., а также научного руководителя Банных И.О. за консультацию и помощь при оформлении статьи.

Список литературы:

1. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. Справочник. Физические величины. М.: Энергоатомиздат – 1991. – 1234 с.
2. Горелик С.С., Дашевский М.Я. Материалы для производства изделий электронной техники. М.: Высшая школа – 1987. – 575 с.
3. Ткачук Б.В., Колотыркин В.М. Получение тонких полимерных пленок из газовой фазы. М.: Химия –1977. – 585 с.
4. Дроздов Н.Г., Никулин Н.В. Электроматериаловедение. Учебник для проф.-техн. учебных заведений и подготовки рабочих на производстве. Изд. 4-е, перераб. и доп. М.: Высшая школа –1973. – 312 с.
5. Горелик С.С., Дашевский М.Я. Материаловедение полупроводников и диэлектриков: Учебник для вузов. М.: Металлургия – 1998. – 547 с.

МЕХАНИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ ПРИ ИЗМЕЛЬЧЕНИИ ТВЕРДЫХ МАТЕРИАЛОВ

Жакиев Н.А.

Россия, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, jakiev.nurba@gmail.com

При процессе измельчения какого-либо твёрдого тела всегда происходит увеличение запаса свободной энергии этого тела. Этот запас энергии можно использовать для увеличения эффективности дальнейших технологических процессов (ускорения химических реакций, повышения извлечения ценных компонентов, получения новых материалов и т. д.).

Особый интерес представляет именно механическая активация твёрдых тел, так как часть механической энергии, подведённой к твёрдому телу во время его активации, усваивается им в виде новой поверхности, линейных и точечных дефектов. При помощи использования механической активации удаётся применять в химии такие физические явления, которые происходят в твёрдых телах при больших скоростях деформации. К таким явлениям относятся изменения структуры твердых тел, ускорение диффузии при пластической деформации, образование центров активности на новообразованной поверхности, появление импульсов высоких локальных температур и давлений и т.д. Выше перечисленные эффекты могут быть получены при использовании различного измельчительного оборудования.

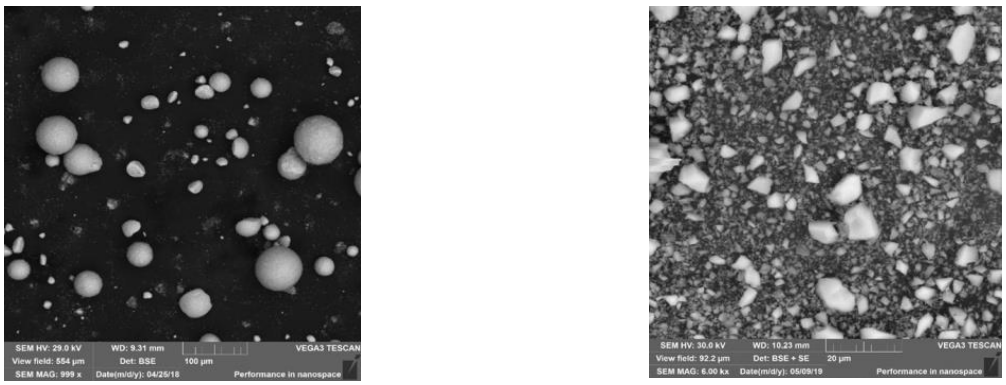
Добиться сверхтонкого измельчения можно при использовании скоростного измельчительного оборудования. Такая техника позволяет исследовать и использовать на практике эффекты, обусловленные сверхтонким измельчением веществ [1].

В работе ходе работы рассмотрены 2 вида порошка: в исходном состоянии и после механической обработки. Исследуемый порошок состоит из оксида циркония и кремния (85% об. ZrO_2;15% об. SiO_2). Из данного порошка было сделано 2 навески по 30 г. Одну из навесок активировали в планетарной мельнице в течение 90 секунд, вторую оставили в исходном состоянии для дальнейшей работы.

Механическая активация порошка проводилась в планетарной мельнице-активаторе «АГО-2», методика работы описана в [2].

Табл. 1. - Основные параметры процесса

Температура, °С	Нагрев, мин	Выдержка, мин	Охлаждение, мин
1550	5	10	5



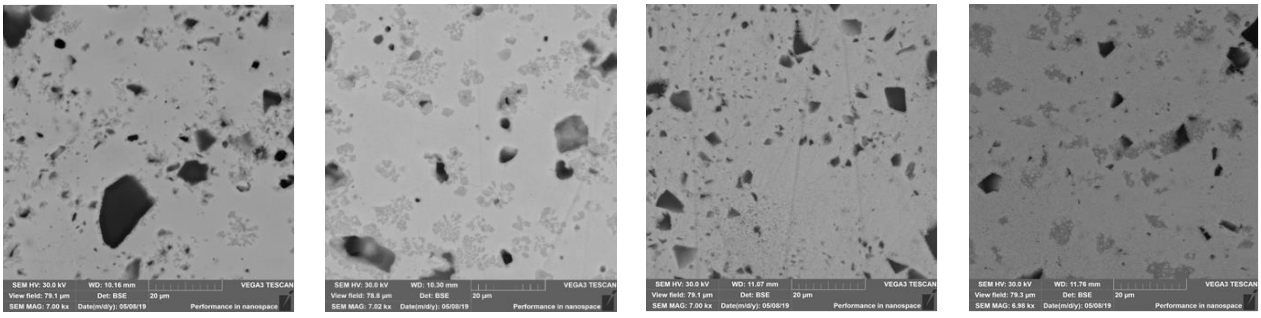
а б

Рис. 1.- Микроструктура исходного порошка: *а* – ZrO_2 ; *б* – SiO_2

Далее проводилось холодное двухстороннее прессование в жесткой пресс–форме 6 образцов массой 4 г., соответственно 3 образца с механической обработкой и 3 образца без механической обработки. Нагрузка составляла 500 кгс (5кН), с учетом площади образца 1см^2 напряжение составило 49 МПа. После проделанного процесса получили серию из 6 образцов, размеры которых составили: d=10 мм и h=10 мм.

Следующим этапом было проведение спекания на воздухе образцов после холодного двухстороннего прессования и горячее прессование. Горячим прессованием были получены два металлических образца по 5 грамм каждый. Прессование проводилось в графитовой пресс-форме в индукционной печи. Основные параметры процесса показаны в таблице 1.

Далее проводилось получение фотографий микроструктур получившихся образцов и исходного порошка (рис.1 и 2). Данная операция проделывалась с помощью СЭМ “Vega3” фирмы TESCAN. Предварительно перед изучением образцов с помощью микроскопа, проводилось шлифование или полировка образцов с помощью алмазным паст различной дисперсности.



А б в г

Рис. 2. -Микроструктура образцов после спекания на воздухе (а,б) и после горячего прессования (в,г): *а,в* – Без механической обработки ; *б,г* – С механической обработкой

Заключительным этапом всего комплекса лабораторных работ стало измерение плотности методом гидростатического взвешивания на прецизионных весах. Взвешивание образцов без проволоки, с проволокой и в воде. Полученные результаты были сведены в таблицу 2.

Табл. 2. -Измерение плотности методом гидростатического взвешивания

Образцы	Вес образца, г			Плотность, г/см^3
	без проволоки	с проволокой	в воде	
ГП без м.о.	4,6451	4,6661	3,8109	5,431595
ГП с м.о.	4,4519	4,4679	3,6465	5,419893
ХП без м.о. 1	3,4959	3,5083	2,9011	5,757411
ХП с м.о.	3,9492	3,9638	3,2377	5,43892

Список литературы:

1. Авакумов Е.Г., Гусев А.А. Механические методы активации в переработке природного и техногенного сырья // СО РАН, ИХТТ и МА. Новосибирск: Академическое издательство «Гео». – 2009. – 155 с.

2. Болдырев В.В. Механохимия и механическая активация твердых веществ // Успехи химии. – 2006. – Т. 75, № 3. С. – 204-216.

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА МАГНИТОМЯГКОГО СПЛАВА $Fe_{84}B_8P_{3.5}Si_{1.5}Mo_2Cu_1$

Занаева Э.Н.

Россия, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», zanaeva@misis.ru

На сегодняшний день магнитомягкие материалы являются основной составляющей магнитопроводов, дросселей и сердечников трансформаторов. Металлические стекла, или аморфные металлические материалы, на основе железа с магнитомягкими свойствами обладают отличным сочетанием магнитных свойств, позволяющих при наименьшей затрате энергии достигнуть наибольшей индукции. Поэтому, в последние годы актуальной задачей является разработка новых материалов и совершенствование существующих магнитных материалов для снижения потерь электрической энергии. В работе проведен анализ влияния термической обработки на структуру и свойства аморфного сплава $Fe_{84}B_8P_{3.5}Si_{1.5}Mo_2Cu_1$.

Металлические ленты сплава $Fe_{84}B_8P_{3.5}Si_{1.5}Mo_2Cu_1$ получали методом литья на вращающий медный диск. Структуру полученных образцов исследовали методом рентгеновской дифрактометрии в монохроматическом медном K-α излучении, на приборе Bruker D8 Advance, в исходном состоянии на дифрактограмме присутствует один размытый пик, что говорит о формировании в сплаве аморфной структуры. Для определения характеристических температур полученных лент был проведен термоанализ методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на Setaram Labsys в атмосфере аргона, при постоянной скорости нагрева, равной 0,33 К/с. На термограмме сплава присутствует два экзотермических пика при нагреве: первый пик при 665 К соответствует выделению твердого раствора на основе железа с ОЦК решеткой, второй при 823 К – формированию частиц боридов. Измерения намагниченности насыщения M_s и коэрцитивной силы H_c, проводили в исходном и термообработанном состояниях на вибрационном магнитометре VSM-120 и гистерезисографе Permeametr АМН-1М-S. Удельное электросопротивление ρ определяли четырехточечным методом на миллиомметре, измерения магнитной проницаемости μ проводили с использованием анализатора иммитанса в поле соленоида 5 А/м в диапазоне частот от 1 кГц до 10 МГц. В исходном состоянии сплав обладает M_s 1,4 Тл, H_c 7,9 А/м, ρ 160 мОм·см, μ 10400. Термообработку проводили в вакууме при давлении $1 \cdot 10^{-4}$Па в трубчатой печи. Отжиг сплава при температуре на 50 градусов ниже первого пика кристаллизации приводит к снятию термических напряжений без изменения в структуре сплава, коэрцитивная сила снижается до 4,4 А/м, магнитная проницаемость μ увеличивается до 20000.

В результате отжига при температурах между пиками кристаллизации проходит кристаллизация α-Fe, о чем свидетельствует появления пиков на дифрактограммах сплава. По результатам анализа структуры с помощью просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе JEM 2100 (рис.2) получено, что в структуре сплава присутствуют зерна твердого раствора на основе α-Fe со средним размером 10,1± 0,1 нм, окруженные аморфной фазой.

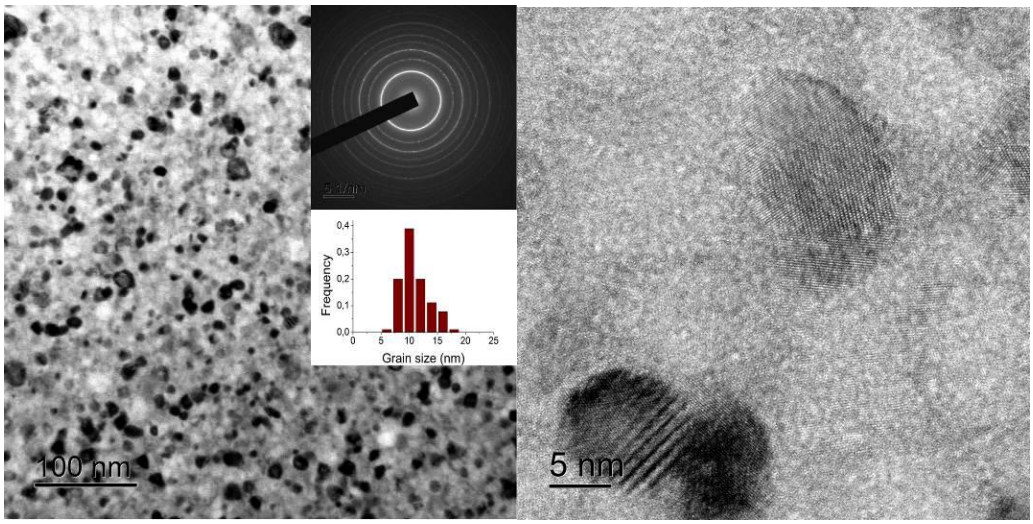


Рис. 1.- Микроструктура сплава после термической обработки при 803 К, 600 с (просвечивающая микроскопия высокого разрешения)

Удельное электрическое сопротивление представленного сплава в аморфном состоянии после релаксационного отжига составляет 162 мкОм·см и 117 мкОм·см в нанокристаллическом состоянии. Снижение удельного электросопротивления сплава обусловлено уменьшением длины свободного пробега электронов после частичной кристаллизации во время отжига.

Автор выражает благодарность научному руководителю к.т.н. Чурюмову А.Ю., заведующему лабораторией «Перспективные энергоэффективные материалы» НИТУ «МИСиС» Иноуэ А, к.т.н. Базлову А.И. за помощь в проведении измерений и обсуждение результатов и к.т.н. Табачковой Н.Ю. за проведение микроструктурных исследований.

УСТАЛОСТНЫЕ ИСПЫТАНИЯ НА ИЗГИБ ТОНКИХ ПРОВОЛОК ИЗ НИКЕЛИДА ТИТАНА (Ti-Ni)

Затеев М.Л.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, maxneonmirc@yandex.ru

Нитинол, почти эквиатомный интерметаллид никеля и титана, является наиболее широко известным и используемым сплавом с памятью формы. Благодаря своей способности подвергаться термическому или вызванному напряжением мартенситному фазовому превращению, нитинол обладает восстанавливаемыми деформациями, которые более чем на порядок выше, чем в традиционных сплавах, в частности, достигают 10%. Для медицинских целей, преобразование, вызванное напряжением («суперэластичность»), широко использовалось для саморасширяющихся имплантируемых устройств, таких как эндоваскулярные стенты и фильтры полой вены. Большинство из этих применений включают циклически изменяющиеся биомеханические напряжения или деформации, которые приводят к необходимости полного понимания усталости и сопротивления разрушению этого сплава. Здесь мы рассмотрим существующую базу знаний об усталости нитинола с точки зрения их напряжения или срока службы (общая долговечность). Далее мы обсудим применение таких данных к методам определения усталости.

Для сплава нитинол усталостные испытания впервые провели В.Д. Бюхлер и Ф.В. Вэнг [1] показавшие, что предел выносливости этого сплава почти в четыре раза превышает его предел текучести, сплав выдерживает 10^3 циклов при амплитуде деформации 10 %, в то время как для металлов с дислокационной пластичностью тот же уровень долговечности достигается при амплитудах

деформации около 1 %. Впоследствии были проведены многочисленные исследования усталостной долговечности сплавов с ЭПФ. Высокая усталостная долговечность TiNi приводит к значительному превосходству этого сплава над обычными сталями в области выше 10^3 циклов. Деформация, требуемая для разрушения нитинола на базе 10^7 циклов, в три раза больше деформации, требуемой для разрушения, стали на такой же базе долговечности.

Ж.Л. Мак-Никольс с сотр. [2], проведя серию усталостных испытаний при кручении спиралей из TiNi, установили, что, несмотря на различие способов нагружения, полученные ими результаты полностью сходятся с результатами К.Н. Мелтона и О. Мерсье в диапазоне линеаризованной логарифмической кривой деформация-долговечность от 10^3 до 2×10^5 циклов.

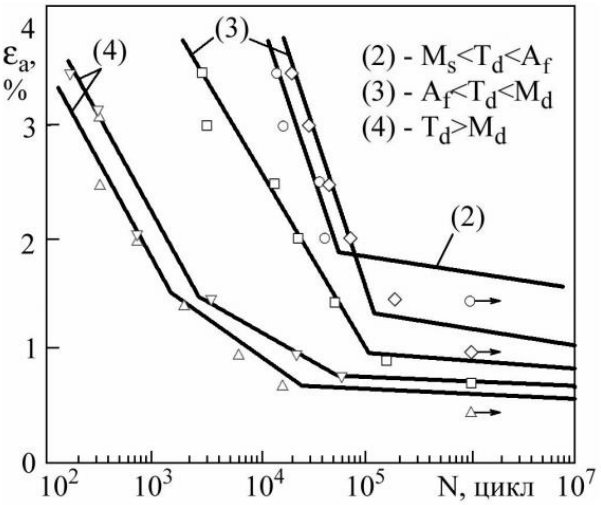


Рис.1.- Кривые усталости никелида титана различного фазового состава [3]

Ш. Миядзаки с сотрудниками [3] провели усталостные испытания при изгибе с вращением проволочных образцов. На рис.1 представлены результаты испытаний двух сплавов в виде серии кривых усталости, полученным при различных температурах фазовых превращений. На кривых отмечаются перегибы в диапазоне $10^4 \div 10^5$ циклов. Повторные перегибы наблюдаются только у двух высокотемпературных кривых (аустенитных Td>Md). Первый перегиб находится в области низких деформаций, что соответствует выходу на предел пропорциональности и, таким образом, перегиб ограничивается чисто упругой деформацией. Второй перегиб связан с пределом упругости, то есть является точкой, в которой начинаются макроскопические мартенситные превращения. Эти перегибы различимы только в области высоких температур. Таким образом, усталостная долговечность существенно зависит от температурного режима испытаний. Долговечность сплавов заметно снижается с увеличением температуры в области мартенситных превращений и практически не меняется за границами этой области.

Испытания на изгиб при вращении являются удобным способом сбора данных об усталости на основе деформации для образцов проволоки. Амплитуда деформации аппроксимируется отношением диаметра проволоки к диаметру кривизны, поэтому диапазон амплитуд деформации может быть достигнут для данного диаметра проволоки с небольшими изменениями кривизны.

На основании изученных данных, а также имеющегося в распоряжении 10 лаб. ИМЕТ РАН прототипа установки для усталостных испытаний на изгиб с вращением, [4] планируется провести испытания на образцах тонкой проволоки из никелида титана. Данная установка имеет схему нагружения в виде двух пластин, на одной из которых имеются лунки с заданными радиусами.

Выражаю благодарность своему научному руководителю Колмакову А.Г.

Список литературы:

1. Wilkes K.E., Liaw P.K. The fatigue behavior of shape-memory alloys // JOM. – 2000. – Vol. 52, № 10. – pp. 45-51.
2. McNichols J.L., Brookes P.C., Cory J.S. NiTi fatigue behavior// Journal of Applied Physics. – 1981. – Vol. 52, No. 12. – pp. 7442-7444.

3. Miyazaki S. et al. Fatigue Life of Ti-50at%Ni and Ti-40Ni-10Cu(at%) Shape Memory Alloy Wires / ICOMAT-98, San Carlos de Bariloche, Argentina, Dec. 1998, ed. by M. Ahlers, G. Kostorz and M. Sade // Materials Science and Engineering. – 1999, A273-275. – pp. 658-663.
4. Просвирнин Д.В., Унчикова М.В., Семенцов И.С. Установка для испытаний на усталость и разрушение тонких проволок. Наука и Образование МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2015, № 12, с. 52–61.

ОСОБЕННОСТИ НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ПОЛОСЫ ПРИ ПРОДОЛЬНОЙ ПРОКАТКЕ В ГЕЛИКОИДАЛЬНЫХ ВАЛКАХ

Карелин Р.Д.
Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия, RDKarelin@gmail.com

Известно, что пластическая деформация с высокими степенями обжатий приводит к улучшению физико-механических свойств металлических материалов. Однако, зачастую степень деформации при прокатке является недостаточной для полной проработки структуры. Кроме того, при продольной прокатке в заготовке формируется ярко выраженная текстура структурных элементов и строчечность неметаллических включений, приводящие к заметной анизотропии свойств. Перспективным процессом, позволяющим устранить вышеуказанные недостатки, является прокатка в геликоидальных валках, в результате которой значительно увеличивается степень проработки структуры по всему объему заготовки за счет макросдвиговой деформации. Макросдвиги при геликоидальной прокатке появляются в результате значительной регулярной неравномерности обжатия, как по ширине, так и по длине заготовки, вызванной специальной формой инструмента при прокатке плоской заготовки. Также макросдвиги формируются при прокатке в гладких валках рифленой заготовки ввиду ее периодического профиля.

Для анализа напряженно-деформированного состояния при прокатке в геликоидальных валках и выбора оптимальных геометрических параметров инструмента в данной работе было проведено математическое моделирование данного процесса в программе DEFORM-3D. Трехмерная модель геликоидального профиля была применена для гладкой бочки валков диаметром 110 и 320 мм, что соответствует размерам рабочих валков лабораторного стана Кварто 110/320×300 и Дуо 320. Условия моделирования изменяли в соответствии с поставленной задачей изучения влияния геометрических параметров валка и материала заготовки на процесс прокатки в геликоидальных валках и последующей раскатки в гладких валках.

Результаты моделирования показали, что прокатка в геликоидальных валках приводит к возникновению неоднородной макросдвиговой деформации, распространяющейся по всей толщине заготовки, как в продольном, так и в поперечном направлениях. Установлено, что интенсивность напряжений распространяется по всему объему очага деформации как в случае прокатки в геликоидальных валках, так и в случае раскатки рифленой заготовки на гладкой бочке.

Сравнение напряженно-деформированного состояния при прокатке в валках диаметром 110 и 320 мм показало, что наиболее эффективно применять геликоидальную прокатку для более толстых полос, поскольку деформация в этом случае охватывает слои, которые не деформируются при обычной продольной прокате, а величина интенсивности напряжений заметно возрастает, что приводит к лучшей проработке структуры прокатываемой заготовки, в то время как при прокатке тонких полос локализация деформации заметно выше, а протяженность зон с высокой интенсивностью напряжений заметно меньше.

Распределение интенсивности напряжений по ширине заготовки показало, что на поверхности оно носит циклический характер в зависимости от попадания заготовки на выступ или впадину геликоида. При этом в середине заготовке данное распределение носит характер, близкий к линейному, что говорит о проникновении напряжения в весь объем заготовки. Прокатка в геликоидальных валках характеризуется значительной неравномерностью деформации: максимальные значения интенсивности деформаций наблюдаются в месте контакта заготовки с выступами геликоида. Распределение интенсивности деформации показало, что по всему объему заготовки оно также носит циклический характер, причем его значение изменяются в широком диапазоне с минимальным значением в месте контакта заготовки с впадиной валка, и максимальным – с выступом. Однако по мере углубления от поверхности неравномерность деформации уменьшается, хотя и повторяет профиль инструмента.

Полученные результаты показали, что прокатка в геликоидальных валках является перспективным процессом, как с точки зрения деформационных и энергосиловых характеристик, так и с точки зрения технологичности и встраиваемости в классические схемы получения листовых материалов методами продольной прокатки.

Выражаю благодарность своим научным руководителям: с.н.с. лаб. № 15, к.т.н. Карелину Ф.Р. и зав. лаб. № 15, д.т.н., Юсупову В.С.

ИЗУЧЕНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА 3Д СТРУКТУРЫ АРМИРОВАНИЯ ПОСЛЕ ИСПЫТАНИЙ В ВЫСОКОЭНТАЛЬПИЙНОМ ГАЗОВОМ ПОТОКЕ

Корчинский Н.А.

Россия, АО "НИИграфит", nakorchinsky@rosatom.ru

Для изучения влияния высокоэнтальпийного газового потока на теплофизические и физико-механические характеристики теплозащитного углерод-углеродного композиционного материала разработана конструкция, представляющая собой полый цилиндр квадратного сечения, собранный из 32 пластин, соединенных между собой посредством клея на основе фенольной смолы.

Целью данной работы является исследование возможных потерь физико-механических и теплофизических показателей свойств УУКМ в процессе эксплуатации.

Испытания проводились в высокоэнтальпийном потоке воздуха в течении 100 с при температуре на внутренней стенке 2500 К.

После испытаний цилиндр разобрали на составные пластины и определили их плотность гидростатическим методом. Максимальные потери плотности наблюдаются в средней рабочей зоне цилиндра (Рисунок 1).

Средний ряд пластин (ячейка № 4) имеет минимальный показатель плотности ρ_1=1,88 г/см^3, средний же показатель плотности по всем пластинам равен: $\rho_{1,ср}$=1,90 г/см^3. Потери плотности возникают в связи с тем, что в процессе испытания наибольшему выгоранию подвержены филаменты углеродных жгутов, выходящих торцами на рабочую поверхность, так как начальная плотность элементарных нитей ниже средней по материалу – около 1,8 г/см^3 (УКН/5000, ГОСТ 28008-88).

После проведения гидростатики из пластины вырезали образцы для определения предела прочности при сжатии, предела прочности при растяжении и коэффициента теплопроводности.

Сопоставление значений пределов прочности и коэффициента теплопроводности проводили с показателями свойств материала той же заготовки, из которой вырезали пластины. Прочность сжатии незначительно снизилась: со 133,0 МПа до 111,0 МПа. Разница значений предела прочности при сжатии равна: $\Delta\sigma_c$ =21,3 МПа, что составляет 16 % от $\sigma_{0,c}$.

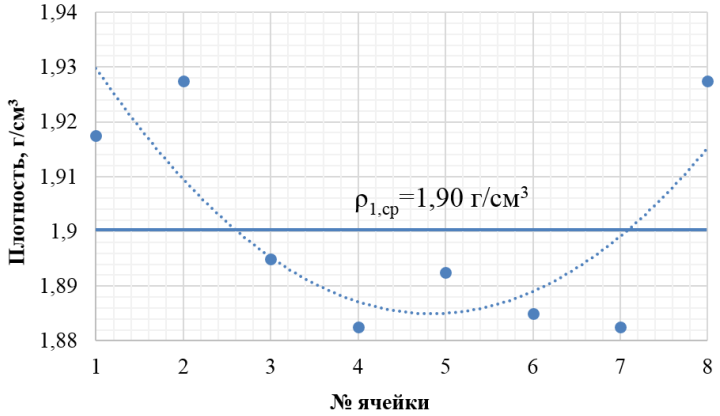


Рис. 1. - Распределение плотности по длине цилиндра после испытаний

Предел прочности при растяжении снизился со 151,0 МПа до 140,0 МПа, разница равна: $\Delta\sigma_p$ =11,5 МПа, что составляет 7,6 % от $\sigma_{0,p}$.

Изменения значений пределов прочности при сжатии и растяжении связаны с потерей материалом плотности и не превышают допустимых по техническим условиям на материал пределов.

Изменение среднего коэффициента теплопроводности с 50,4 Вт/(м·К) до 54,0 Вт/(м·К) – $\Delta\lambda_{ср}$= -3,6 Вт/(м·К) = 7,2 % от $\lambda_{0,р}$, меньше ошибки измерения.

Выводы.

Установлено, что УУКМ сохраняет работоспособность и прочность при нагружении в течении всего времени эксплуатации. Незначительные изменения физико-механических и теплофизических показателей свойств связаны с тем, что плотность матрицы УУКМ и углеродных жгутов разнятся ($\sigma_{матрица}$= 2,1 г/см^3; $\sigma_{жгут}$= 1,75 г/см^3), что в итоге приводит к отсутствию пропорциональности линейного уноса и уменьшения плотности.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении экспериментов и обсуждения полученных результатов д.т.н. проф. Колесникову С. А. и Меламед А. Л.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СВАРКИ АЗОТСОДЕРЖАЩЕЙ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ С ~ 0,6% АЗОТА

Костина В.С.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, vskostina@yandex.ru

Известно, что длительное пребывание металла сварных соединений (СС) при температурах 600-900 °С повышает риск прохождения прерывистого распада аустенита [1-3]. Чтобы избежать возникновение вторых фаз, подвод тепла при сварке аустенитных материалов должен быть как можно ниже, но это не должно приводить к риску отсутствия плавления. Существует общая рекомендация - максимум 2 кДж/мм, однако критический верхний предел очень сильно зависит от способа сварки и толщины заготовки [4]. Подводимая теплота может быть рассчитана по следующей формуле 1 [5]:

$$Q = \frac{k \times U \times I \times 60}{v \times 1000}, \qquad (1),$$

где Q – подводимая теплота [кДж/мм], U – напряжение [В], I – ток [А], v – скорость сварки [мм/мин], k – тепловой кпд метода сварки: MMA = 0,8; MAG = 0,8; SAW = 1,0; TIG = 0,6.

Литейную высокопрочную коррозионностойкую аустенитную сталь 05Х21АГ15Н8МФЛ (~ 0,6 % масс. N) [6] толщиной 22 мм сваривали ручной дуговой сваркой неплавящимся электродом по 2 режимам сварки с использованием в качестве присадки 05Х22АГ15Н8МФ («свое тело»), Св-10Х20Н18М3АФС и Св-25Х25Н16АГ7 (хим. состав в табл.1, режимы сварки в табл.2). В качестве защитного газа применяли аргон.

Полученные СС качественные, без газовых пор и трещин. Микроструктура всех сварных швов (СШ) характерная, состоит из вытянутых в сторону теплоотвода дендритов размером 4-20 мм, размер зерен в основном металле (ОМ) составляет 500-700 мм.

Табл. 1. - Химический состав ОМ и металла сварочных присадок.

Марка	Химический состав, % масс (Fe – и примеси – остальное)										
	N	Si	Cr	Ni	Mn	Mo	V	Nb	C	S	P
							не более				
05Х22АГ15Н8М2Ф	0,55-0,6	0,1-0,2	21-22	7,8-9	15-16	1-2	0,3	-	0,04	0,008	0,012
Св-10Х20Н18М3АФС	0,2-0,25	0,7-0,1	19,5-20	16-17	3-3,5	1-2	0,8	-	0,12	0,008	0,015
Св-25Х23Н16АГ7	0,1-0,15	0,1-0,2	24,7-26	15-16	6,5-7	0,1-0,3	0,7	-	0,25	0,006	0,012

Табл. 2. - Режимы ручной дуговой сварки литой аустенитной стали 05Х21АГ15Н8М2ФЛ.

ОМ/присадка	Обозначение	Режимы сварки	Разделка кромок
05Х21АГ15Н8М2ФЛ/05Х21АГ15Н8М2Ф	(I)	I=120-140 А, U=24-28 В, скорость сварки 3 м/с	Х-образная
05Х21АГ15Н8М2Ф/10Х20Н18М3АФС			
05Х21АГ15Н8М2ФЛ/05Х21АГ15Н8М2Ф	(II)	I=70-100 А, U=8-10 В, скорость сварки 3 м/с	V-образная
05Х21АГ15Н8М2Ф/10Х20Н18М3АФС			
05Х21АГ15Н8М2Ф/25Х25Н16АГ7			

Испытания механических свойств показали, что СС, сваренные по режиму II имеют более высокие показатели прочности и пластичности, а вот ударная вязкость у всех СС ниже, чем у ОМ (табл.3). У всех образцов СС для испытаний СШ находился по центру образца.

Табл. 3. - Механические свойства ОМ и СС при 20 ºС.

Материал	$\sigma_{0.2}$, МПа	σ_B, МПа	δ, %	KCU, МДж/м^2
05Х22АГ15Н8МФЛ	703	378	48	3,31
05Х22АГ15Н8МФЛ/05Х22АГ15Н8МФ-(I)	245	218	3,6	1,05
05Х22АГ15Н8МФЛ/10Х20Н18М3АФС-(I)	188	174	2	0,94
05Х22АГ15Н8МФЛ/05Х22АГ15Н8МФ-(II)	519	463	-	0,99
05Х22АГ15Н8МФЛ/10Х20Н18М3АФС-(II)	659	471	-	0,9
05Х22АГ15Н8МФЛ/25Х25Н16АГ7-(II)	631	475	-	1,11

Показатели прочности СС (I) находятся на низком уровне, в 2-3,5 раза ниже, чем у ОМ, а относительное удлинение в 13-20 раз ниже. При визуальном осмотре изломов оказалось, что большую часть занимает хрупкая составляющая.

Предел прочности разрывных образцов СС (II) несколько ниже, чем у ОМ, а предел текучести при этом выше.

Ударная вязкость всех СС в 3 раза ниже, чем у ОМ, однако считается, что такие показатели достаточно высокие. Изломы после испытаний на ударную вязкость имеют преимущественно вязкий характер.

Для каждого режима была посчитана подводимая теплота по формуле 1, которая составила:

Q(I) = 3,2 кДж/мм; Q(II) = 0,82 кДж/мм. В I способе сварки подводимая теплота превышает рекомендуемые значения на 40%.

Учитывая значения механических свойств СС, полученных по режиму I и уровня подводимой теплоты, можно рекомендовать II режим для сварки азотсодержащих аустенитных сталей.

Помимо режимов сварки, рекомендуется обращать внимание на объем и форму сварочной ванны, скорость и условия кристаллизации, температуру перегрева. Так как установлено, что при уменьшении объема расплавленного металла снижается время его пребывания в перегретом состоянии и вероятность зарождения крупных пузырьков газа [7].

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

Работа выполнена по госбюджетной тематике ИМЕТ РАН 075-00746-19-00.

Список источников.

1. J.W. Simmons, D.G. Atterridge, J.C. Rawers. Sensitization of high-nitrogen austenitic stainless steels by dichromium nitride precipitation // Corrosion: July 1994, Vol. 50, No. 7, pp. 491-501.
2. F. Vanderschaeve, R. Tillard, J. Foct. Discontinuous precipitation of Cr_2N in a high nitrogen, chromium-manganese austenitic stainless steel // Journal of Materials Science 30 (1995), pp. 6035-6046.
3. M. Ogawa, K. Hiraoka, Y. Katada, M. Sagara, S. Tsukamoto. Chromium Nitride Precipitation Behavior in Weld Heat-affected Zone of High Nitrogen Stainless Steel. ISIJ International, Vol. 42 (2002), No. 12, pp. 1391–1398.
4. https://ru.scribd.com/document/179683387/Avesta-Welding-How-to-weld-fully-austenitic-stainless-steels.
5. http://www.impulse.su/images/categories/pdf/Welding_RU.pdf.
6. Высокопрочная литейная немагнитная коррозионно-стойкая сталь и изделие, выполненное из нее. Патент РФ № 2445397, опубликован 23.06.2010, О.А. Банных, В.М. Блинов, Е.В. Блинов, М.В. Костина, С.О. Мурадян, Л.Г. Ригина и др.
7. К.А. Ющенко, А.М. Солоха, Н.П. Казеннов. «Технологические особенности сварки высокоазотистых сталей» // Сб. докладов № 2 Национальной научно-технической конференции «Высокоазотистые стали 89», 1989 г., с. 12-15.

КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ КОМБИНИРОВАННЫХ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

Кутепов С.Н.

Россия, Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого, kutepov.sergei@mail.ru

Защитные свойства покрытий в большей степени зависят от их пористости и толщины, которые также влияют и на прочность сцепления. В свою очередь пористость может быть проникающей и непроникающей, т.е. несоединяющей поверхность образца с основой. Интерметаллические покрытия Ti–Ni и Ni–Al являются катодными по сравнению с углеродистой сталью, на которую они наносятся, и при использовании их как коррозионностойких необходимо ликвидировать их пористость хотя бы в поверхностных слоях, контактирующих с агрессивной средой. В противном случае при нарушении защитного слоя будет ускоряться коррозия основы, что в свою очередь приведет к полному отслоению покрытия.

Для повышения коррозионной стойкости интерметаллических покрытий в кислых средах на их поверхность наносили лакокрасочные материалы, обладающие высокой коррозионной стойкостью: фурит-5М и лак Ф-10.

На цилиндрические образцы (Ø16 мм и l = 20 мм) из стали 30Г2 (0,27% C, 1,53% Mn, 0,28% Si, 0,03% Cr) наносили методом плазменного напыления интерметаллические покрытия, а затем на рабочую часть образцов наносили фурит-5М в четыре слоя с сушкой каждого слоя при температуре 90 °С в течение 30 мин. Торцы образцов перед нанесением лакокрасочного покрытия изолировались пентопластом. Перед испытанием образцы тщательно осматривались и при обнаружении дефектов выбраковывались. Испытания по определению коррозионной стойкости проводили в следующих агрессивных средах: 15% H_2SO_4, 16% HCl, 10% HNO_3 и 15% NH_4OH.

Через 48 ч после начала эксперимента на образцах с комбинированными покрытием (ПН55Т45 + фуррит-5М) в 15% растворе H_2SO_4 происходило постепенное растворение лакокрасочного покрытия. В электролите появились темные взвешенные частицы. Через 240 ч фуритовое покрытие частично разрушилось, и началось растворение покрытия ПН55Т45. В 16% HCl растворение фуритового покрытия наблюдалось через 192 ч. Цвет электролита темно-синий. Через 384 ч фуритовое покрытие отстало полностью в растворе 16% HCl у образцов с интерметаллическим покрытием ПН55Т45, а через 704 ч все комбинированное покрытие разрушилось. В 15% H_2SO_4 фуритовое покрытие начало отслаиваться через 640 ч от начала эксперимента. Все комбинированное покрытие разрушилось через 1440 ч. В 10% HNO_3 покрытия разрушились через 1251 ч. Разрушение комбинированного покрытия (ПН70Ю30 + фурит-5М) начиналось с растрескивания фурита в 15% H_2SO_4 через 737 ч, в 16% HCl – через 1158 ч, а в 10% HNO_3 – через 1440 ч. Устойчивее покрытие ПН70Ю30 + фурит-5М оказалось в 16% HCl – 1744 ч.

Аналогичные испытания были проведены на образцах с интерметаллическими покрытиями, на которые наносили лак Ф-10 в 5 слоев с сушкой каждого слоя при температуре 90 °С в течение 30 мин.

Через 40 ч испытаний в кислой среде лакокрасочное покрытие на основе лака Ф-10 начало растрескиваться, а в 15% растворе – через 120 ч. Дальнейшее разрушение лака в основном происходило совместно с интерметаллическим покрытием, т.е. образец снимали с испытания, когда нарушалась целостность интерметаллического покрытия, хотя на некоторых участках рабочей поверхности лак еще мог сохраняться. Исключение составляют комбинированные покрытия ПН70Ю30 и ПН85Ю15, где встречаются случаи, когда разрушение происходит с постепенного отслаивания лака и лишь после появляются трещины на интерметаллическом покрытии.

Исследование комбинированного покрытия ПН70Ю30 + лак Ф-10 показало, что в 15% растворе H_2SO_4 разрушение лакового покрытия на 1/3 общей поверхности наблюдали через 664 ч. В дальнейшем, когда лак Ф-10 полностью отслоился, через 1144 ч от начала эксперимента произошло растрескивание интерметаллического покрытия. Наблюдали ножевую коррозию. Изменение цвета электролита (зеленый) указывает на наличие ионов никеля и свидетельствует об активном растворении покрытия. Другой образец, находящийся в 15% растворе H_2SO_4 разрушился иначе: под сохранившимся, но растрескавшимся верхним лаковым слоем образовались питтинги в интерметаллическом покрытии, которые со временем переросли в язвы. Несколько выше коррозионная стойкость комбинированного покрытия в растворах 16% HCl. Здесь на поверхности образцов имелись продольные трещины на лаковом покрытии, проходящие через интерметаллическое покрытие до основного материала. Стойкость комбинированного покрытия в растворах 10% HNO_3 составила 1120 и 808 ч. Под

сохранившейся полностью лаковым покрытием происходит разрушение интерметаллического покрытия в виде ножевой коррозии, что свидетельствует о проницаемости лакового слоя. В растворах 15% NH_4OH поверхность лакового покрытия неоднородная, есть кратеры, нитевидные трещины, цвет лака за время испытаний (7848 ч) изменился от черного до коричневого.

Исследование комбинированного покрытия ПН85Ю15 + лак Ф-10 показало, что в 15% растворе H_2SO_4 покрытие разрушается идентично предыдущему покрытию. В 16% HCl за время испытаний (2616 ч) через 2496 ч произошло отслоение лакового покрытия (1/3 от общей площади), интерметаллическое покрытие не нарушено. Другой образец имеет время отслоения 1/3 площади лакокрасочного покрытия – 1480 ч. В 10% HNO_3 комбинированное покрытие ведет себя также, как и покрытие ПН70Ю30 + лак Ф-10. Ввиду того, что один из образцов, находящихся в растворе 15% NH_4OH был недоброкачественно изолирован с торцев, поверхность комбинированного покрытия разрушилась на границе основной металл–комбинированное покрытие. Образец снят с испытания. Другой образец по прошествии 7848 ч эксперимента изменил цвет поверхности до коричневого (от черного), имеются углубления в виде кратеров и тонкие трещины.

Исследование комбинированного покрытия ПТ88Н12 + лак Ф-10 показало, что данное покрытие обладает наибольшей коррозионной стойкостью в 15% растворе H_2SO_4. Лаковое покрытие в результате испытаний отслаивалось вместе с интерметаллическим, из-за чего образуются участки язвенной коррозии, доходящие до основного металла. В растворе 16% HCl комбинированное покрытие имело низкую коррозионную стойкость – 112 и 160 ч и разрушалось совместно с интерметаллическим. Через поры агрессивная среда проникала на границу раздела с основой и наблюдали активное растворение стали 30Г2. В 10% растворе HNO_3 лаковое покрытие имело коричневый цвет, ячеистую поверхность, в некоторых местах вспученную. Под лаковым покрытием наблюдали протекание ножевой коррозии интерметаллического покрытия, в результате чего образовывались трещины, как продольные, так и поперечные. Стойкость данного покрытия в 10% растворе HNO_3 составила 968 ч, что намного больше чем в HCl. В 15% растворе NH_4OH после 7848 ч испытаний данного комбинированного покрытия, цвет образцов не изменился, блеск также сохранился, поверхность лака Ф-10 имеет в небольшом количестве микровздутия.

Исследование комбинированного покрытия ПН55Т45 + лак Ф-10 показало, что данное покрытие, как и предыдущее имело лучшую коррозионную стойкость в 15% растворе H_2SO_4. Разрушение идентично комбинированному покрытию ПТ88Н12 + лак Ф-10. В 10% растворе HNO_3 на поверхности лакового покрытия образовались ячеистые трещины (продольные и поперечные), вызывающие локальную коррозию интерметаллического покрытия. Цвет покрытия как лакового, так и интерметаллического имеет коричневато-желтоватый оттенок. Низкую коррозионную стойкость комбинированное покрытие имеет в 16% растворе HCl. Разрушение аналогично предыдущему комбинированному покрытию. В 15% растворе NH_4OH цвет поверхности лакового покрытия и блеск за время испытания сохранился, имеются единичные микровздутия на поверхности.

Полученные результаты могут быть использованы при создании ресурсосберегающих процессов обработки материалов с использованием новых нанокомпозиционных покрытий [1-3].

Автор выражает благодарность д.т.н., проф. Сергееву Н.Н и д.т.н., проф. Гвоздеву А.Е. за консультации при выполнении работы.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки РФ по проекту №11.6682.2017/8.9.

Список источников.

1. Взаимодействие дисперсных компонентов смазочного композиционного материала, содержащего наночастицы дихалькогенидов вольфрама / А.Д. Бреки, О.В. Толочко, Е.С. Васильева, А.Е. Гвоздев, Н.Е. Стариков // Известия Тульского государственного университета. Технические науки. 2015. № 5. Ч. 2. С. 136-144.

2. Разработка прогрессивных технологий получения и обработки металлов, сплавов, порошковых и композиционных наноматериалов: монография / М.Х. Шоршоров, А.Е. Гвоздев, В.И. Золотухин, А.Н. Сергеев, А.А. Калинин, А.Д. Бреки, Н.Н. Сергеев, О.В. Кузовлева, Н.Е. Стариков, Д.В. Малий. Тула: Издательство ТулГУ, 2016. 235 с.

3. Жидкие и консистентные смазочные композиционные материалы, содержащие дисперсные частицы гидросиликатов магния, для узлов трения управляемых систем: монография / А.Д. Бреки, В.В.

Медведева, Н.А. Крылов, С.Е. Александров, А.Е. Гвоздев, А.Н. Сергеев, Н.Е. Стариков, Д.А. Провоторов, Н.Н. Сергеев, Д.В. Малий / под ред. А.Д. Бреки. Тула: Издательство ТулГУ, 2016. 166 с.

КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ В АГРЕССИВНЫХ ГАЗОВЫХ СРЕДАХ

Кутепов С.Н.

Россия, Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого, kutepov.sergei@mail.ru

Испытанию подвергались шлифованные и нешлифованные образцы (Ø16 мм и l = 20 мм) стали 30Г2 (0,27% C, 1,53% Mn, 0,28% Si, 0,03% Cr) с напыленными покрытиями ПН70Ю30, ПН85Ю15, ПТ88Н12, ПН55Т45 и пластины из интерметаллических покрытий ПН70Ю30, ПН85Ю15, ПТ88Н12, ПН55Т45.

Опыты проводили при комнатной температуре в герметичной стеклянной камере, которая заполнялась агрессивной средой и небольшим количеством воды для поддержания в ней влажности. Газовая смесь с необходимым процентным содержанием агрессивных компонентов готовилась в газометре и разбавлялась до расчетной концентрации воздухом. Периодически, через каждые десять суток, образцы извлекались из камеры и взвешивались, камера вновь заполнялась свежеприготовленной агрессивной средой.

Коррозионные исследования проводились в атмосфере смеси газов: CH_4, SO_2, CO_2, и H_2S концентрация которых составляла по 0,5% (объемных в воздухе), а также в атмосфере насыщенных паров NH_3.

Природа агрессивных сред влияет на внешний вид испытанных образцов. При визуальном осмотре выявлено, что в парах NH_3 пластины из интерметаллических покрытий внешне не изменились за период испытаний 2400 ч.

У шлифованных образцов с покрытиями ПН70Ю30 и ПН85Ю15 поверхность стала более темной и матовой, нешлифованные образцы с этими же покрытиями так же потемнели, и на поверхности в процессе испытаний появились темные точки. У нешлифованных образцов с покрытиями ПН55Т45 и ПТ88Н12 внешний вид не изменился. В среде NH_3 наиболее устойчивы пластины из покрытия ПТ88Н12 и образцы с покрытием ПТ88Н12. В течение 2640 ч привес нешлифованных образцов составляет 0,02%, а шлифованных – 0,023%. Большие изменения массы у нешлифованных образцов с покрытием ПН70Ю30. За 2400 ч оно составило 0,230%.

На поверхности шлифованных образцов с покрытиями ПН55Т45, ПТ88Н12, ПН70Ю30, ПН85Ю15, испытанных в смеси газов SO_2, CO_2, H_2S, CH_4, визуально следов коррозии не обнаружено. На образцах с покрытиями ПН55Т45, в меньшей степени на остальных покрытиях, мелкие точки бурого цвета – следы коррозии. Поверхность пластин осталась без изменений.

Наименьшей степени разрушения подвергаются образцы (нешлифованные) ПН55Т45 и ПТ88Н12. Так в течение 10 суток в среде газов SO_2, CO_2, H_2S, CH_4 привес нешлифованного образца ПТ45Н55 составляет 0,003%, ПТ88Н12 – 0,0008%, в течение 100 суток (2400 ч) ПН55Т45 – 0,009%, ПТ88Н12 – 0,0054%.

Самые значительные изменения массы наблюдались у шлифованных образцов с покрытием ПН70Ю30. Прирост веса в течение 2880 ч составляет соответственно 0,066 и 0,088%.

На основании проведенных испытаний можно сделать следующие выводы:

1. Из покрытий (пластин) большей коррозионной стойкостью обладают покрытия ПТ88Н12 и ПН55Т45 во всех агрессивных средах.
2. Наибольшей устойчивостью в смеси газов SO_2, CO_2, H_2S, CH_4 обладают нешлифованные образцы с Ti–Ni покрытиями.
3. В парах NH_3 большей устойчивостью к действию агрессивной среды обладают образцы с покрытием ПТ88Н12.

Полученные результаты могут быть использованы при создании ресурсосберегающих процессов обработки материалов с использованием новых нанокомпозиционных покрытий [1-9].

Автор выражает благодарность д.т.н., проф. Сергееву Н.Н и д.т.н., проф. Гвоздеву А.Е. за консультации при выполнении работы.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки РФ по проекту №11.6682.2017/8.9.

Список источников:
1. Взаимодействие дисперсных компонентов смазочного композиционного материала, содержащего наночастицы дихалькогенидов вольфрама / А.Д. Breки, О.В. Толочко, Е.С. Васильева, А.Е. Гвоздев, Н.Е. Стариков // Известия Тульского государственного университета. Технические науки. 2015. № 5. Ч. 2. С. 136-144.
2. Технология конструкционных, эксплуатационных и инструментальных материалов: учебник 2 изд., доп./ А.Е. Гвоздев, Н.Е. Стариков, Н.Н. Сергеев, В.И. Золотухин, А.Н. Сергеев, С.Н. Кутепов, А.Д. Breки. Изд-во ТулГУ, 2018. 406 с.
3. Жидкие и консистентные смазочные композиционные материалы, содержащие дисперсные частицы гидросиликатов магния, для узлов трения управляемых систем: монография / А.Д. Breки, В.В. Медведева, Н.А. Крылов, С.Е. Александров, А.Е. Гвоздев, А.Н. Сергеев, Н.Е. Стариков, Д.А. Провоторов, Н.Н. Сергеев, Д.В. Малий / под ред. А.Д. Breки. Тула: Издательство ТулГУ, 2016. 166 с.
4. Разработка прогрессивных технологий получения и обработки металлов, сплавов, порошковых и композиционных наноматериалов: монография / М.Х. Шоршоров, А.Е. Гвоздев, В.И. Золотухин, А.Н. Сергеев, А.А. Калинин, А.Д. Breки, Н.Н. Сергеев, О.В. Кузовлева, Н.Е. Стариков, Д.В. Малий. Тула: Издательство ТулГУ, 2016. 235 с.
5. On friction of metallic materials with consideration for superplasticity phenomenon / A.D. Breki, A.E. Gvozdev, A.G. Kolmakov, N.E. Starikov, D.A. Provotorov, N.N. Sergeyev, D.M. Khonelidze // Inorganic Materials: Applied Research. 2017. Т. 8. № 1. С. 126-129.
6. Роль процесса зародышеобразования в развитии некоторых фазовых переходов первого рода / А.Е. Гвоздев, Н.Н. Сергеев, И.В. Минаев, И.В. Тихонова, А.Г. Колмаков // Материаловедение. 2015. № 1. С. 15-21.
7. Влияние деформационной повреждаемости на формирование механических свойств малоуглеродистых сталей / Г.М. Журавлев, А.Е. Гвоздев, Н.Н. Сергеев, Д.А. Провоторов // Производство проката. 2015. № 12. С. 9-13.
8. Многоуровневый подход к проблеме замедленного разрушения высокопрочных конструкционных сталей под действием водорода / В.П. Баранов, А.Е. Гвоздев, А.Г. Колмаков, Н.Н. Сергеев, А.Н. Чуканов // Материаловедение. 2017. № 7. С. 11-22.
9. Принятие решений по статистическим моделям в управлении качеством продукции / Г.М. Журавлев, А.Е. Гвоздев, С.В. Сапожников, С.Н. Кутепов, Е.В. Агеев // Известия Юго-Западного государственного университета. 2017. Т. 21, № 5(74). С. 78-92.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОРРОЗИОННОСТОЙКОЙ АЗОТОСОДЕРЖАЩЕЙ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ 03Х17АН11Ф

Лукин Е.И.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, flattop@yandex.ru

Проблемы освоения Арктического шельфа и северных регионов нефте-газодобычи связаны с решением задач по созданию экономнолегированных коррозионностойких сталей с повышенной прочностью и трещиностойкостью. Существенными недостатками широко применяющейся для низкотемпературной техники коррозионностойкой стали AISI 316 (03Х17Н14М3) являются относительно низкая прочность ($\sigma_{0,2}$~250 МПа), затрудняющая её использование в качестве материала для высоконагруженных деталей и конструкций низкотемпературной техники, а также повышенное сожержание дефицитного молибдена (2-3%). Комплексное легирование Cr-Ni сталей малыми добавками азота и ванадия позволяют создавать стали с повышенной прочностью и трещиностойкостью при низких температурах. Указанное легирование не требует специальной разработки промышленной технологии (выплавки, пластической деформации и механической обработки) заготовок и изделий. Применение данного подхода позволяет разрабатывать новые высокопрочные коррозионностойкие стали со структурой азотистого аустенита без δ-феррита, σ-фазы и зернограничных карбидов типа $Me_{23}C_6$, снижающих пластичность и трещиностойкость.

Результаты проведенных в ИМЕТ РАН исследований показывают, что, коррозионностойкая сталь 03Х17АН11Ф с добавками азота и ванадия после прокатки или ковки при 1000-900°С или закалки от

1000°С с последующим охлаждением в воде обладает по сравнению со сталью AISI 316 более высокой прочностью при 20°С при сохранении высокой ударной вязкости при 20, -70, -196°С (таб. 1).

Табл. 1 - Механические свойства стали 03Х17АН11Ф и применяемой стали AISI 316.

Сталь	Обработка	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ, %	ψ, %	KCU, МДж/м^2		
						20°С	-70°С	-196°С
03Х17АН11Ф	Ковка при 1000-900°С	670	435	49	58	2,35	2,3	2,28
	Горячая прокатка при 1000-900°С	650	380	50	59	2,31	2,25	2,23
	Закалка 1000°С, охл. в воде	640	355	52	58	-	-	-
AISI 316 (03Х17Н14М3)	Горячая прокатка при 1150-990°С	620	330	40	45	-	-	-
	Закалка 1100°С, охл. в воде	580	300	45	50	2,25	2,20	1,90

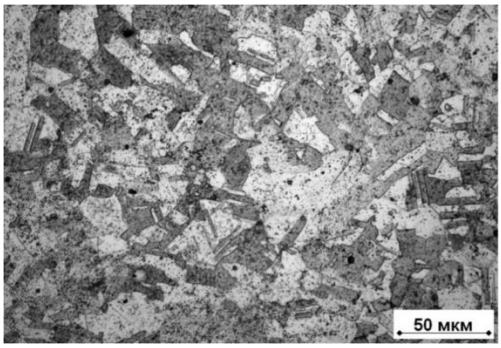


Рис. 1 - Микроструктура новой азотосодержащей стали 03Х17АН11Ф после горячей прокатки при 1000-900°С.

Повышенные прочностные свойства стали 03Х17АН11Ф связаны с формированием мелкозернистой структуры высокодефектного азотистого аустенита и дисперсных (< 0,1 мкм) частиц V(C,N) равномерно распределенных по объему зерна (рис 1).

Аустенит этой стали стабилен по отношению к γ→ε и γ→α превращениям при нагреве и пластической деформации. Эти превращения не происходят при охлаждении до -253°С и пластической деформации не более 20%.

Новая экономнолегированная никелем коррозионностойкая немагнитная (μ < 1,003) аустенитная сталь 03Х17АН11Ф с ванадия и азота без молибдена по уровню механических свойств и в интервале от 20 до -253°С и технологичности (при пластической деформации, сварке, обработке резанием) не уступает стали AISI 316. При практическом использовании новой стали 03Х17АН11Ф взамен стали AISI 316, не требуется использование новых технологических режимов обработки или нового оборудования на производстве.

Автор выражает благодарность д.т.н., проф. В.М. Блинову

Работа выполнялась по государственному заданию № 075-00746-19-00 *и при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН I.14 П.*

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СВЕРХУПРУГОГО УГЛЕРОДА

Лукина И.Н.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, lukina.i.n@yandex.ru

Сверхупругие твердые материалы с высоким отношением твердости к модулю упругости являются перспективными с точки зрения износостойкости и антифрикционных свойств [1]. Известные объемные углеродные материалы с уникальным сочетанием твердости и сверхупругости и превосходными трибологическими характеристиками представляют собой сверхупругие твердые углеродные материалы, полученные из фуллеренов при обработке высоким давлением при

температурах выше предела устойчивости фуллереновой молекулы (~800°C). Структура продуктов превращения фуллеренов C_{60} при умеренном давлении (3-8 ГПа) состоит из наноразмерных кластеров, содержащих 5-10 изогнутых графеновых плоскостей [2-5]. Считается, что причиной чрезвычайно высокого упругого восстановления такой структуры при разгружении является способность пакетов искривленных графеновых плоскостей сжиматься без сдвига, а затем расширяться до своей первоначальной структуры [2]. Благодаря уникальной комбинации твердости и сверхупругости продукты коллапса фуллеренов под давлением являются перспективными для армирования металлической матрицы с целью разработки новых классов износостойких композиционных материалов с низким коэффициентом трения [6]. Такие армирующие углеродные частицы выдерживают нагрузку до ~100 Н. После снятия нагрузки остаточная деформация проявляется в образовании слабых крестообразных вмятин от ребер пирамиды-индентора и захлопнувшихся кольцевых трещин. От углов этого виртуального отпечатка не идут радиальные трещины, таким образом, эти частицы являются высоко трещиностойкими.

Механические характеристики углеродных частиц были измерены с помощью ультрамикротвердомера DUH 211S (SHIMADZU) по международному стандарту ISO 14577 с индентором Виккерса при нагрузках от 10 до 1970 мН в режиме нагружения-разгружения при скорости деформации до 70 мН/сек. Испытания на абразивное изнашивание и трибологические свойства проводили на универсальной установке UMT-3MO (CETR).

Физико-механические свойства армирующих фаз высокого давления в зависимости от условий синтеза (температура, давление, время выдержки) исследованы на образцах на основе Co (табл. 1). Значительное изменение структуры частиц и их механических свойств было достигнуто при использовании фуллеритов разных составов (C_{60} или $C_{60/70}$) и их предварительной обработке (механоактивации) в шаровой мельнице. Свойства углеродных частиц, полученных из механоактивированных фуллеритов, сильно зависят от температуры синтеза (образцы 3 и 4 в табл. 1). Твердость индентирования H_{IT} возрастает от 7,1 до 35,5 ГПа. Отношение между соответствующими работами деформации $\eta_{IT} = W_{elast}/W_{total}$ (%) с ростом твердости уменьшается от ~85-87% до ~78%, но по-прежнему остается очень высоким, демонстрируя сверхупругое поведение частиц армирующей фазы.

Табл. 1. - Механические свойства армирующих частиц и триботехнические характеристики (коэффициент трения $F_{тр}$ и интенсивность изнашивания Δm) КМ на основе Co.

Образец	Исходный фуллерит	Давление синтеза, ГПа	Температура синтеза, °C	H_{IT}, ГПа	E_{IT}, ГПа	η_{IT}, %	$F_{тр}$	Δm, мг м$^{-1}$
1	C_{60}	5	1000	7,1	43,9	85,1	0,32	1,88
2	$C_{60/70}$	5	950	14,8	76,1	87,4	0,24	0,37
3	C_{60}, МА	8	900	24,8	133,4	84,1	0,18	0,13
4	C_{60}, МА	8	800	35,5	197,2	78,2	0,14	0,06

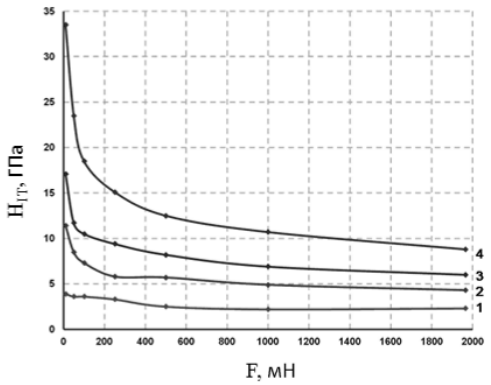


Рис. 1. - Влияние нагрузки при индентировании на твердость по Мартенсу *HM* углеродных частиц в образцах 1-4 (табл. 1).

С увеличением максимальной нагрузки F_{max} от 10 до 1970 мН углеродные частицы проявляют размерный эффект индентирования, который выражается в снижении H_{IT} и E_{IT}. Размерный эффект индентирования увеличивается с повышением твердости углеродных частиц. Интенсивность снижения

твердости в области малых нагрузок (10-250 мН) значительно выше, чем в области более высоких нагрузок (рис. 1).

Повышение твердости армирующих частиц сопровождается снижением коэффициента трения композиционного материала и значительным ростом его износостойкости (снижением интенсивности изнашивания) (табл. 1).

Автор выражает благодарность к.т.н. Черногоровой О.П. и к.т.н Дроздовой Е.И.

Работа выполнялась по государственному заданию № 075-00746-19-00.

Список источников.

1. Leyland and A. Matthews, Design criteria for wear-resistant nanostructured and glassy-metal coatings, Surf. Coat. Technol. 177–178 (2004), pp. 317–324.
2. R.A. Wood, M.H. Lewis, G. West, S.M. Bennington, M.G. Cain, and N. Kitamura, Transmission electron microscopy, electron diffraction and hardness studies of high-pressure and high-temperature treated C60, J. Phys.: Condens. Matter. 12 (2000), pp. 10411–10421.
A. Dzwilewski, A. Talyzin, G. Bromiley, S. Dub, and L. Dubrovinsky, Characterization of phases synthesized close to the boundary of C60 collapse at high temperature high pressure conditions, Diamond Relat. Mater. 16 (2007), pp. 1550–1556.
3. E.V. Tat'yanin, A.G. Lyapin, V.V. Mukhamadiarov, V.V. Brazhkin, and A.L. Vasiliev, Mechanism of formation of the superhard disordered graphite-like phase from fullerite C60 under pressure, J. Phys.: Condens. Matter 17 (2005), pp. 249–256.
4. O. Chernogorova, I. Potapova, E. Drozdova, V. Sirotinkin, A. Soldatov, A. Vasiliev, and E. Ekimov, Structure and physical properties of nanoclustered graphene synthesized from C60 fullerene under high pressure and high temperature, Appl. Phys. Lett. 104 (2014), pp. 043110-1–043110-4.
5. O. Chernogorova, E. Drozdova, I. Ovchinnikova, A.V. Soldatov, and E. Ekimov, Structure and properties of superelastic hard carbon phase created in fullerene-metal composites by high temperature-high pressure treatment, J. Appl. Phys. 111 (2012), pp. 112601-1–112601-5

ПОВЫШЕНИЕ ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ НИЗКОУГЛЕРОСТНЫХ СТАЛЕЙ БЛАГОДАРЯ СТРУКТУРНЫМ ПРЕВРАЩЕНИЯМ В ХОДЕ РОТАЦИОННОЙ КОВКИ

Лунев В.А.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Россия, НИТУ «МИСиС», v.lunev.mail@gmail.com

Хорошо известно, что методы интенсивной пластической информации, такие как кручение под высоким давлением и равноканальное угловое прессование приводят к значительному измельчению структуры и улучшению прочностных и эксплуатационных свойств. Однако, в настоящее время методы интенсивной пластической деформации трудно перенести в промышленное производство. Тем не менее, важно получить низкоуглеродистые стали с ультрамелкозернистой (УМЗ) структурой промышленными методами, такими, как ротационная ковка.

Целью работы было исследование возможности получения УМЗ структуры в низкоуглеродистых сталях Ст. 20 и 09Г2Ф после ротационной ковки (РК), а также изучение механических свойств низкоуглеродистых сталей Ст.20 и 09Г2Ф после РК.

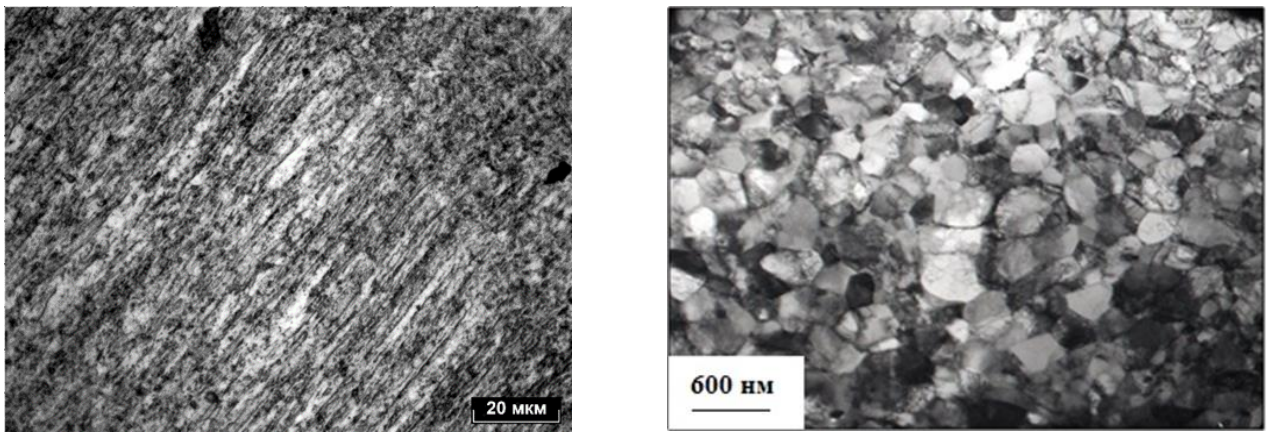
В ходе работы исследовались стали Ст20 и 09Г2Ф после улучшения. Исходная структура в обеих сталях была подобна и представляла собой полиэдрический (глобулярный) феррит с перлитными колониями, а также продуктами быстрого охлаждения, имеющими ориентированный характер. Электронномикроскопический анализ выявил, что продуктами быстрого охлаждения являются игольчатый феррит и мартенсит отпуска.

Ротационная ковка в стали 09Г2Ф была проведена по двум режимам с понижением температуры деформации: 650°С (истинная степень деформации – 0,6) – 575°С (суммарная истинная степень деформации –1,2) – 500°С (суммарная истинная степень деформации –2,3) и 600°С – 500°С – 400°С с теми же степенями деформации. Ротационная ковка стали Ст.20 была проведена по второму режиму.

Исследована структура стали 09Г2Ф после ротационной ковки (РК) по двум режимам с понижением температуры деформации. Металлографический анализ сталей после РК обнаружил

сильно ориентированную исходную структуру (рисунок 1а), а электронномикроскопический анализ выявил субмикрокристаллическую структуру с средним размером зерен в пределах 285 – 375 нм (рисунок 1б).

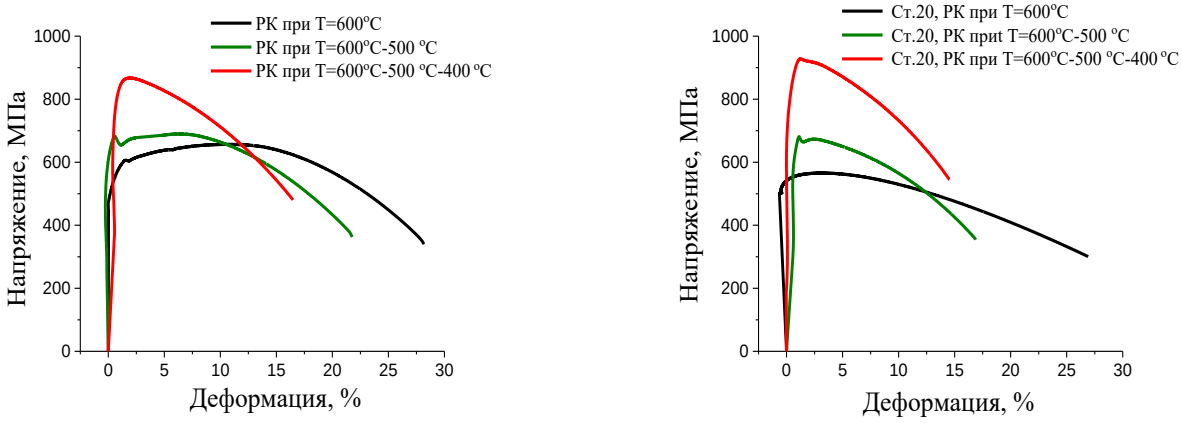
Изучена термическая стабильность упрочнения сталей Ст.20 и 09Г2Ф после РК по зависимостям изменения микротвердости от температуры нагрева. При РК значения микротвердости увеличиваются при понижении температуры и увеличении степени деформации. После РК значения микротвердости выше в стали 09Г2Ф по сравнению со сталью Ст.20. Термическая стабильность при этом для обеих сталей и обеих обработок примерно одинакова, но ниже, чем после улучшения, хотя при значительно большем уровне упрочнения.



а б

Рис. 1. - Структура стали Ст.20 после ротационной ковки с понижением температуры деформации: 600°С – 500°С – 400°С (истинная степень деформации – 2,3): а - световая микроскопия, б - просвечивающая электронная микроскопия

Изучены механические свойства низкоуглеродистых сталей Ст.20 и 09Г2Ф после ротационной ковки. С понижением температуры и увеличением степени деформации прочностные свойства увеличиваются, а пластичность несколько снижается, что наблюдается как на стали 09Г2Ф, так и на стали Ст.20 (рисунок 2). При сравнении предела прочности в обеих сталях, продеформированных по второму режиму, видно, что ковка при 600°С с истинной степенью деформации 0,6 приводит к несколько большему пределу прочности в стали 09Г2Ф, а ковка при 400°С с истинной степенью деформации 2,3 – в стали Ст.20. Но следует отметить в данном случае достаточно близкие значения предела прочности. Поэтому можно утверждать, что максимальное значение предела прочности 808-922 МПа был получен в обеих сталях при температуре конца деформации 400°С с истинной степенью деформации 2,3 при хорошей пластичности EL=16-17%.



а б

Рис. 2. - Механические свойства сталей Ст.20 и 09Г2Ф после ротационной ковки с понижением температуры деформации: 600°С – 500°С – 400°С

Благодарность.
Работа выполнена под руководством профессора, д.т.н. Добаткина С.В. и с.н.с., к.т.н. Рыбальченко О.В. в рамках работ по гранту РФФИ 18-08-00321.

КОРРОЗИОННОСТОЙКИЕ ЖАРОПРОЧНЫЕ СПЛАВЫ ДЛЯ ЛОПАТОК ГТУ

Луцкая С.А.
Россия, г. Москва, ФГУП «ВИАМ», solutskaya@gmail.com

Одним из направлений повышения эффективности газотурбинных двигателей (ГТД) и газотурбинных установок (ГТУ) является повышение рабочей температуры, что приводит к возрастанию требований к материалам рабочих и сопловых лопаток турбин. В связи с этим разработка коррозионностойких жаропрочных сплавов с повышенными характеристиками фазовой стабильности и длительной прочности является актуальной задачей.

В отличие от условий работы лопаток авиационных ГТД, лопатки ГТУ работают при более низких температурах (до 900°С), но подвергаются на протяжении десятков тысяч часов воздействию коррозионной среды. В связи с этим, к материалам, используемым в ГТУ, предъявляются повышенные требования к фазовой стабильности, стойкости к солевой и газовой коррозии. Для обеспечения высокого сопротивления солевой и газовой коррозии содержание хрома в таких сплавах находится на уровне 12 – 16 % (по массе). Также эффективное повышение стойкости к солевой коррозии обеспечивается при соблюдении условия соотношения концентраций (в масс. %) алюминия и титана на уровне: $C_{Ti}/C_{Al}\approx(0{,}8\text{-}1{,}0)$ [1-3].

При выборе первичного состава сплава поиск оптимального легирования сплавов осуществляли:

- сведя к минимуму сбалансированное суммарное содержание тяжелых тугоплавких (Mo, Ta, W, Re) металлов;
- сохраняя содержание хрома на уровне 12 – 13 % (по массе);
- соблюдая условия примерного равенства концентраций (в масс. %) алюминия и титана;
- исключив Nb и V из систем легирования.

Основными физико-химическими и структурно-фазовыми характеристиками, с учетом необходимой фазовой стабильности сплавов, стали температура полного растворения γ′-фазы в матричном γ-твердом растворе $T_{п.р}$ (солвус γ′), температура плавления неравновесной эвтектики (перитектики) γ+γ′ $T_{эвт}$ и температура солидуса T_S, а также количество упрочняющей γ′-фазы. Повышение значений перечисленных характеристик позволяет достичь высокотемпературной работоспособности и сопротивления ползучести сплавов. Однако, для исключения риска оплавления при гомогенизирующем отжиге отливок, необходимо обеспечить достаточную разницу между температурами $T_{эвт}$ и $T_{п.р}$.

При выборе состава композиций сбалансированность состава оценивали через параметр □□:

□$E = E_{сплав} - E_0$ при $E_0 = 0{,}036A_{сплав} + 6{,}28$,

где $A_{сплав} = \sum_{i=1}^{n} A_i\, C_i$ и $E_{сплав} = \sum_{i=1}^{n} E_i\, C_i$ – соответственно средняя атомная масса (в молях) и среднее количество валентных электронов легирующих элементов в сплаве; A_i, E_i и C_i – соответственно атомная масса, количество валентных электронов и атомная доля i-го компонента в сплаве, n – число компонентов, включая основу сплава. Химический состав сплава считали сбалансированным, если для него выполнялось условие –0,04□□E.

Склонность сплава к образованию нежелательных фаз оценивали по методу PHACOMP Md, которые предсказывают вероятность выделения нежелательных фаз, если рассчитанные Md-параметр для γ-твёрдого раствора $Md(\gamma)$ сплава не превосходят критические значения этих параметров. В работе принимали, что композиции, которые удовлетворяли условиям $Md(\gamma) \leq 0{,}93$ и $1<(SI)_{\gamma'}<1{,}3$ – фазово-стабильные.

В результате экспериментального поиска химических составов были выбраны две композиции: поликристаллического и монокристаллического коррозионностойкого жаропрочного сплавов. Был проведен анализ экспериментальных плавок, исследованы структурно-фазовые, физико-химические характеристики, а также параметры фазовой стабильности и анализ микроструктуры.

Микроструктура полученных поликристаллических и монокристаллических экспериментальных образцов после литья характеризуется химической и структурной неоднородностью в пределах дендритной ячейки. Дендритно-ячеистая структура представлена (γ+γ′) в осях дендритов, эвтектическими выделениями γ-γ′ в межосном пространстве, карбидами на

границах фаз. Неоднородность обусловлена сегрегацией легирующих элементов в процессе кристаллизации. В поликристаллическом сплаве основными сегрегирующими элементами, как показывают результаты микрорентгеноструктурного анализа, являются вольфрам, который концентрируется в осях дендритов, и титан, который обогащает междендритные области. В сплаве с монокристаллической структурой в междендритных областях повышена концентрация титана и молибдена, а в осях дендритов – вольфрама и рения.

Для снижения химической неоднородности и стабилизации механических свойств была разработана термическая обработка. Выбор температурно-временных параметров осуществлен на основании опыта работы с жаропрочными никелевыми сплавами с учетом данных о температурах фазовых превращений, полученных методом дифференциального термического анализа (ДТА).

После термической обработки сегрегация легирующих элементов снизалась. Микроструктура поликристаллического сплава после полной термической обработки также имеет дендритно-ячеистое строение, в осях дендритов и междендритных областях располагаются дисперсные частицы γ′-фазы, наблюдается частичное растворение эвтектики γ-γ′. Дендритное строение наблюдается и по микроструктуре монокристаллического сплава, распределение частиц γ′-фазы в осях дендритов и междендритном пространстве имеет псевдорегулярный характер, огранка частиц γ′-фазы преимущественно кубическая. Нежелательные ТПУ-фазы отсутствуют, что свидетельствует о фазовой стабильности разработанных сплавов.

По результатам испытаний образцов сплавов определены характеристики статических и динамических характеристик. Установлено, что сплавы конкурентоспособны с отечественными и зарубежными аналогами, такими, как In718, ЗМИ-3У, ЧС-88У и др.

Автор выражает благодарность д.т.н. Н.В. Петрушину, к.т.н. Э.Г. Аргинбаевой.

Список литературы:

1. Гецов Л.Б. Материалы и прочность деталей газовых турбин. Книга I. Рыбинск. ООО «Издательский дом «Газотурбинные технологии». 2010. 605 с.
2. Логунов А.В. Жаропрочные никелевые сплавы для лопаток и дисков газовых турбин. Рыбинск. ООО Издательский дом «Газотурбинные технологии». 2017. 854 с.
3. Никитин В.И. Коррозия и защита лопаток газовых турбин. − М.: Машиностроение. 1987. 272 с.

НИКЕЛЕВЫЕ ПОКРЫТИЯ ПРИ ДВУХСТАДИЙНОМ РЕЖИМЕ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ

Матвеева Н.С.

Россия, Тольяттинский государственный университет, nad.matveeva96@mail.ru

Как известно [1-4] повысить каталитическую активность катализатора можно путем изменения химического состава активных компонентов или увеличения площади носителя катализатора, а также за счет изменения морфологии поверхности и дефектности структуры поверхности катализатора. Последнее формируется за счет наличия высокоэнергетических дефектов. Поэтому целью данной работы являлось получить никелевые покрытия с сильно дефектной структурой, а именно с содержанием дефектов дисклинационного типа.

В настоящий момент существует множество способов нанесения покрытий на металлические носители [5]: термическое испарение, ионное и лазерное распыление, а также химическое осаждение из газовой фазы и др. Но в данной работе был применен способ электроосаждения. Электролитическая ячейка состояла из двух электродов: анодом служила пластина из чистого никеля, катодом - носителем служила микросетка из нержавеющей стали. Электролит состоял из семи водного раствора сульфата никеля и хлорида кальция.

В ходе выполнения работы отрабатывались различные режимы электроосаждения. В первой серии экспериментов были получены покрытия с применением одностадийного стационарного режима электроосаждения, при плотности тока равной 30 мА/см^2, температуре электроосаждения равной 60 – 70 °С и временем проведения 600 сек. Как видно из рисунка 1 при данном режиме электроосаждения формируется никелевое покрытие, содержащее конусообразные кристаллы никеля, но без наличия высокоэнергетических дефектов.

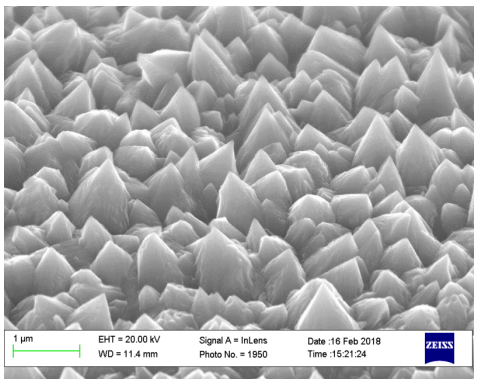


Рис. 1. - СЭМ изображение поверхности никелевого покрытия с применением одностадийного стационарного режима электроосаждения

При дальнейшей серии экспериментов отрабатывались режимы одностадийного динамического (применение магнитной мешалки) электроосаждения при плотности тока равной 10 – 40 мА/см^2, температуре электролита равной 50 – 80 °С и временем электроосаждения 600 сек. Результатом данного режима электроосаждения служит покрытие изображенное на рисунке 2. Как видно, при перемешивании электролита формируется сплошное никелевое покрытие без явно выраженных конусообразных кристаллов.

При проведении третьей серии экспериментов мы достигли поставленной цели, применив двухстадийный режим электроосаждения (рис. 3). При данном режиме плотность тока составляла 5 - 40 мА/см^2, температура электролита поддерживались при 60 °С и время электроосаждения составляло 600 сек.

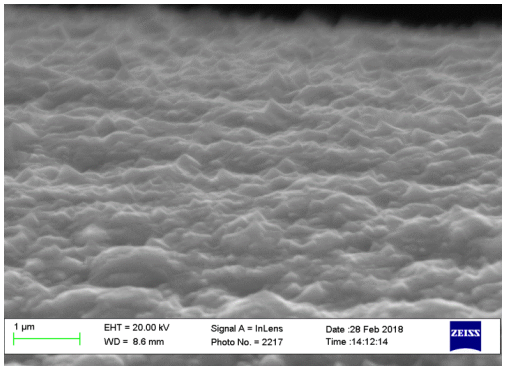


Рис. 2. - СЭМ изображения поверхности никелевого покрытия при перемешивании электролита

Микроскопические исследования показали, что при указанном двухстадийном режиме электроосаждения покрытие преимущественно состоит из наноконусов никеля с пентагональной симметрией и слоистой морфологией поверхности. Следовательно, именно двухстадийный режим электоосаждения позволил нам получить никелевые покрытия с сильно дефектной структурой.

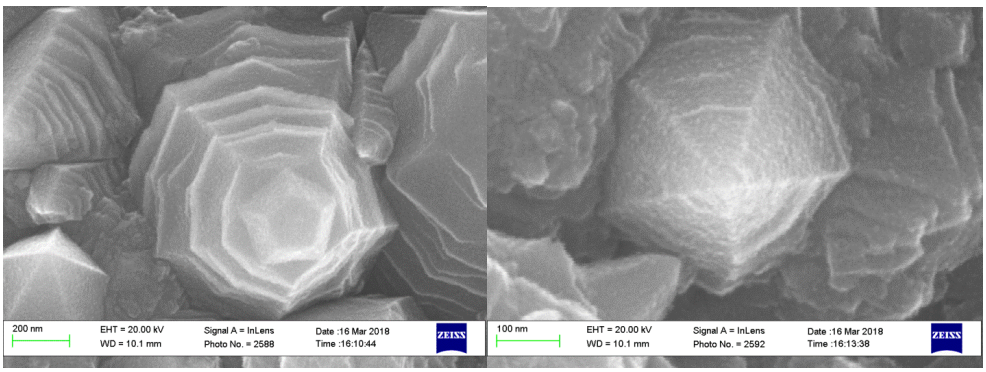


Рис. 3. - СЭМ изображения поверхности отдельных микрокристаллов при двухстадийном режиме электроосаждения

Выражаю благодарность научному руководителю к.ф.-м.н., доценту Грызуновой Н.Н. за помощь в проведении исследовательских работ и анализе результатов исследования.

Список литературы:
1. Михеева Е.В., Карбаинова С.Н., Пикула Н.П., Асташкина А.П. Коллоидная химия: учеб. пособие. Томск.: ТПУ, 2011. – 204 с.
2. Агаев Г.А., Настека В.И., Сеидов З.Д. Окислительные процессы очистки сернистых природных газов и углеводородных кондесатов. М.: Недра, 1996. – 301 с.
3. Колесников И. М. Катализ и производство катализаторов. М.: Техника, 2004. – 400 с.
4. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. М.: Академкнига, 2004. – 679 с.
5. Пленки и покрытия [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.chem.msu.su/rus/teaching/materials/6films.pdf. - Загл. с экрана. – (Дата обращения: 25.12.2017)

РАЗРАБОТКА НОВЫХ КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ ВЫСОКОПРОЧНЫХ СТАЛЕЙ ДЛЯ ДОБЫЧИ НЕФТИ И ГАЗА

Мурадян С.О.

РФ, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, muradianso@gmail.com

В работе рассматривается вариант замены дорогостоящих Ni- сплавов, используемых в оборудовании при добыче нефти и газа, на более экономнолегированные низкоуглеродистые коррозионно-стойкие азотистые аустенитные стали типа 25Cr-11Mn-5Ni с содержанием азота ≥0,5% (масс.). Легирование азотом повышает сопротивление локальным видам коррозии и МКК, способствует твердорастворному и деформационному упрочнению стали. Результаты сравнительных исследований механических свойств прутков из стали 25Cr-11Mn-5Ni с 0,5%N и сплава Alloy K-500 приведены в таблице 1.

Результаты испытаний стали 25Cr-11Mn-5Ni на сероводородное коррозионное растрескивание под напряжением по стандарту NACE TM 0177-2005 (метод А) в среде $H_2O^{H_2S}$ + 0,5%NaCl + 0,5% CH_3COOH (концентрация H_2S – 2730 ppm, температура 24±2 °С) при постоянной нагрузке 0,7 от предела текучести также оказались удовлетворительными – разрушения образцов не произошло.

Табл. 1. - Механические свойства прутков из азотистой стали и сплава K-500 (∅ 25 мм, холоднодеформированные, калиброванные, шлифованные)

Материал	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_т$, МПа	ψ, %	δ, %	KCU, МДж/м^2
05Х25АГ11Н5	1902	1790	49	11	0,73
Alloy K-500	1412	1074	40	12	0,79

Автор выражает благодарность своему научному руководителю д.т.н., и.о. зав. лаб. №19 М.В. Костиной.

СТРУКТУРА, ТЕКСТУРА, МЕХАНИЗМЫ ДЕФОРМАЦИИ И ПЛАСТИЧНОСТЬ МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ МА8 И МА12 ПОСЛЕ РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ

Намжилов Б.О.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, bato_97_97@mail.ru

Магний является перспективным металлом благодаря своей высокой удельной прочности и низкой плотности (в 1,6 раз меньше, чем у алюминия). Магниевые деформируемы сплавы на основе редких земель МА8 (Mg-Ce-Mn) и МА12 (Mg-Nd-Zr) обладают высокой жаропрочностью (среди магниевых сплавов). Недостатком данных сплавов является их низкая деформируемость и пластичность. Наряду с легированием, повышения механических свойств можно добиться методом интенсивной пластической деформации (ИПД), среди которых значительное место занимает

равноканальное угловое прессование (РКУП). РКУП с последующим отжигом (РКУПО) приводит к значительному повышению низкотемпературной пластичности сплавов за счет изменения текстуры при измельчении зерна на стадии РКУП, а также за счет роста зерна при отжиге.

Целью данной работы является выявление основных механизмов деформации, обеспечивающих повышения пластичности магниевых сплавов МА8 и МА12 в результате равноканального углового прессования с последующим отжигом.

Были рассмотрены магниевые сплавы МА8 и МА12 при различных состояниях: в исходном состоянии (прессованный пруток и прессованная плита, соответственно), после РКУПО и последующего растяжения. Механические испытания на растяжение при комнатной температуре выявляют повышение относительного удлинения в обоих сплавах после РКУПО, причем для сплава МА8 это повышение пластичности выше (с 3,0 до 18,1 %), чем для сплава МА12 (с 29 до 33%). Были проведены структурный (оптическая и просвечивающая электронная микроскопия) и текстурный (рентгеноструктурный) анализы для объяснения повышения пластичности.

Методом оптической микроскопии получены изображения сплавов для различных состояний, по которым при помощи программного обеспечения ImageExpert Pro 3 был проведен количественный анализ (определен средний размер зерна и построена по нему гистограмма распределения зерен по размерам, для сплава МА12 определена доля вторичной фазы). Результаты приведены в таблице 1.

Табл. 1. - Размер зерна в сплавах МА8 и МА12 в зависимости от его состояния

Состояние сплава		Средний размер зерна, мкм		Отклонение, мкм	
		МА8	МА12	МА8	МА12
Исходное состояние		12,5	9,7	0,3	0,2
РКУПО		17,0	13,2	0,4	0,3
РКУПО с последующим растяжением	По направлению прокатки	23,9	28,3	0,6	0,6
	Перпендикулярно направлению прокатки	17,1	16,3	0,4	0,3

В результате отжига после РКУП размеры зерна увеличились по сравнению с исходным образцом.

Для сплава МА12 после РКУПО обнаружена достаточно высокая концентрация вторичной фазы (17,3%). Методами оптической и просвечивающей электронной микроскопии практически не удалось выявить двойники, вследствие чего можно сделать вывод, что их доля в сплавах мала. Видны вторичные фазы, которые могут препятствовать движению дислокаций, следовательно, уменьшить пластичность. Этим можно объяснить незначительное увеличение пластичности сплава МА12 в результате РКУПО

Методом текстурного анализа были сняты полюсные фигуры для сплавов в различных состояниях. На их основе были построены функции распределения ориентаций (ФРО), по которым были рассчитаны ориентационные факторы для основных систем деформации (Таблица 4).

Табл. 2. - Ориентационные факторы основных систем деформации сплавов МА8 и МА12 в зависимости от их состояния

Образец	МА8			МА12		
	До РКУПО	РКУПО	РКУПО + растяжение	До РКУПО	РКУПО	РКУПО + растяжение
Базисное скольжение {0001}<11$\bar{2}$0>	4.2	5.6	5.5	4.6	5.6	5.3
Призматическое скольжение {10$\bar{1}$0}<11$\bar{2}$0>	6.8	4.3	4.5	5.6	4.2	4.7
Пирамидальное скольжение <c+a>	3.9	4.7	4.5	4.3	4.7	4.5
Двойникование {$\bar{1}$012}<10$\bar{1}$1>	3.8	4.5	4.3	4.2	4.6	4.4

Повышение пластичности в обоих сплавах характеризуется активизацией призматической системы скольжения, также ослаблением остальных систем деформации. Для сплава МА8 повышение активности этой системы деформации более явное, что отражается на повышении пластичности после РКУПО. На рисунке 1 приведены типичные электронные микрофотографии сплавов МА8 и МА12 после РКУПО, показывающие присутствие дислокаций призматического типа.

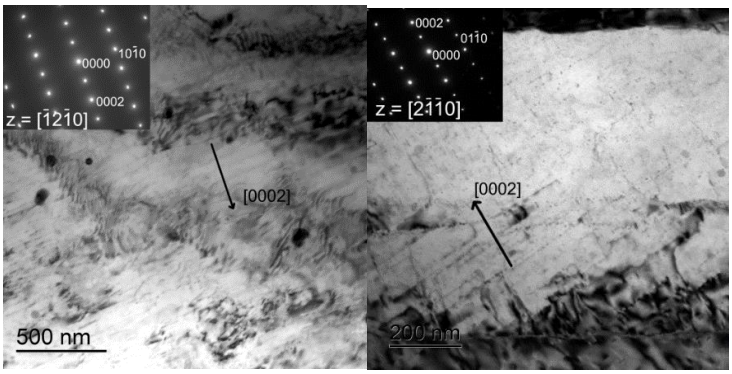


Рис. 1. - Микрофотографии и их электронограммы сплавов МА8 (слева) и МА12 (справа) после РКУПО

Таким образом, выявлено влияние параметров микроструктуры и текстуры на повышение низкотемпературной пластичности магниевых сплавов МА8 и МА12. Сформировавшаяся после РКУПО микроструктура увеличивает длину свободного пробега дислокаций вследствие укрупнения среднего размера зерна в обоих сплавах, но в сплаве МА12 этот эффект ослаблен из-за большей концентрации частиц вторичной фазы. Изменение текстуры после РКУПО также способствует повышению пластичности, благодаря активизации призматического скольжения. Это подтверждается значениями ориентационных факторов и данными просвечивающей электронной микроскопии.

Автор выражает благодарность сотрудникам НИТУ «МИСиС» к.т.н. Мартыненко Н.С. и к.ф.-м.н. Табачковой Н.Ю. за помощь в проведении оптических и электронно-микроскопических исследованиях микроструктуры, а также в.н.с. лаборатории кристаллоструктурных исследований ИМЕТ РАН к.ф.-м.н. Серебряному В.Н. за постоянное внимание к результатам работы и полезные замечания.

АГРЕГАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЦИНКА В БУФЕРНОМ РАСТВОРЕ

Плегунова С.В.

Россия, Сибирский государственный индустриальный университет, sofa.plegunova@gmail.com

Одним из приоритетных направлений развития современного материаловедения является разработка и применение нанопорошков. Нанопорошки оксида цинка находят свое применение в

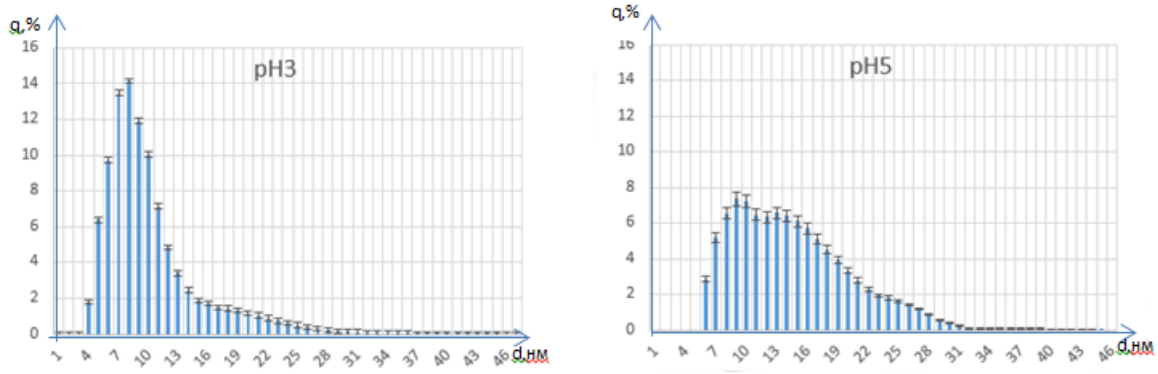
оптоэлектронике, солнечной энергетике, фотокатализе, биологии и медицине [1]. При этом на любой стадии применения нанопорошков необходимо проводить дисперсионный анализ, позволяющий определять размер частиц.

Не смотря на разнообразие способов [2], метод лазерной дифракции становится популярным для определения размеров частиц во многих отраслях промышленности. К его преимуществам относятся экспрессность, дешевизна и возможность изучения свойств нано- и микрочастиц в жидких средах в режиме in situ [3]. Однако, на взаимодействие наночастиц в жидкой среде, большое влияние оказывает величина pH [4]. Данные о влиянии кислотности на агрегацию частиц является важными для оценки и прогнозирования поведения наноматериалов в гидросфере. Целью проведенной работы являлось определение влияния pH на дисперсионные свойства промышленного нанопорошка оксида цинка.

В работе исследовали наночастицы ZnO со средним размером 20 нм, производитель – NanoAmor, США. Для анализа готовили 50 мл суспензий наночастиц на основе 10^{-2} М водного раствора HEPES, в котором заранее создавали pH=3…11 с помощью кислотно-основного титрования 0,1 М растворами NaOH и HNO_3. Кислотность контролировали с помощью pH метра Starter3100 (Ohaus, США). Готовую суспензию с концентрацией частиц 50 мг/л обрабатывали в ультразвуковой ванне ГРАД 28-35 (Grade Technology, Россия, 55 Вт) в течение 5 минут. Для взвешивания порошка использовали весы ALC-110d4 (Acculab, Россия, точность ±0,0001).

Для измерения дисперсионных свойств частиц в суспензиях использовали метод лазерной дифракции и лазерный дифрактометр SALD 7001 (Shimadzu, Япония, лазер 375 нм). В эксперименте суспензию наночастиц ZnO добавляли в пробоотборник прибора, заполненный 200 мл раствора HEPES с заданным pH. Измерения проводили при ультразвуковом воздействии (источник 40 Вт) и постоянном лопастном перемешивании в течение 30 мин. Результатом измерения являлось численное распределение частиц по размерам, из которого рассчитывали средний размер агрегатов.

Согласно полученным экспериментальным данным, величина pH в суспензии не влияет на характер распределения частиц ZnO: он остается мономодальным (рис. 1). Однако можно наблюдать смещение моды влево при увеличении pH в нейтральной и щелочной областях: так, величина моды в ряду pH 7…9…11 составляет 14 нм (12%)….13 нм (5%)…14 нм (13%), соответственно (рис.1). Если анализировать весь ряд pH, то в целом, при смещении pH в нейтральную область пик смещается вправо – в область больших размеров, а само распределение становится более пологим, с неявно выраженной модой.



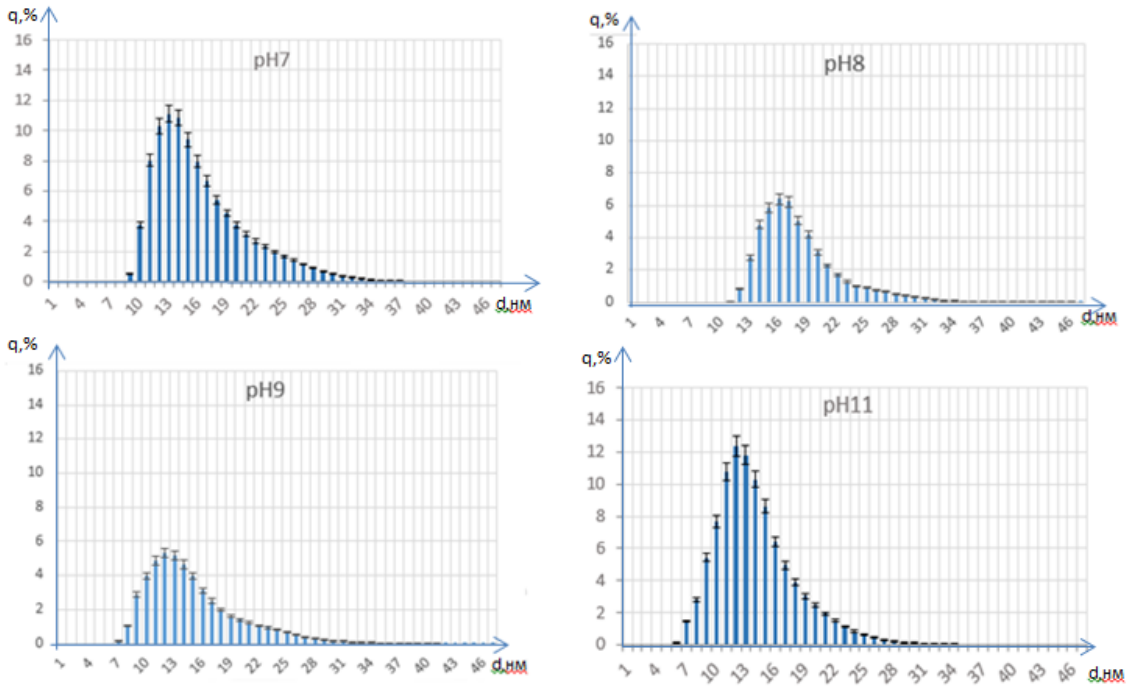


Рис. 1. - Распределение частиц по размерам в растворе HEPES с разным pH (измерение на 30 мин), однократный эксперимент.

Обобщить влияние pH на дисперсионные свойства наночастиц в водных суспензиях можно на основе сравнения среднего размера агрегатов. Рассчитано, что средний размер при pH=3 и 5 составил 9 и 13 нм, соответственно. Значительное уменьшение размера наночастиц при pH=3 может быть связано с тем, что частицы ZnO в агрессивной среде растворяются. Далее показано, что при pH≥7 есть закономерность: при увеличении pH уменьшается средний размер. Например, в ряду pH 7…9…11 средний размер составляет 14...13....14 нм, соответственно. Таким образом, в слабокислой среде наблюдается максимальная агрегация частиц.

Таким образом, с помощью метода лазерной дифракции на примере наночастиц ZnO показано, что, изменяя уровень pH, можно контролировать дисперсионные свойства частиц в водной суспензии.

Благодарность научному руководителю, доценту Томского политехнического университета Годымчук Анне Юрьевне.

Список литературы:

1. Сяовэй Ц. Разработка методов получения наночастиц оксид цинка различных размеров и форм для эпоксидных композиционных материалов // дис. канд. хим. наук. – 2014.– С. 24-52.
2. Laborda F., Bolea E., Cepria G., Gomez M. T., Jimenez M. S., Perez-Arantegui J., Castillo J. R. Characterization and quantification of inorganic engineered nanomaterials: A review of techniques and methodological approaches for the analysis of complex samples // Analytica Chimica Acta. – 2015. – P.1-23.
3. Coblentz K. E., Henkel J. R., Sigel B. J. , Taylor C. M. The use of laser diffraction particle size analyzers for inference on infauna-sediment relationships // Estuaries and Coasts. – 2015. – Vol. 38. – P. 699-702.
4. Van Hoecke K., De Schamphelaere K. A.C., Van der Meeren P., Smagghe G., C. R. Janssen Aggregation and ecotoxicity of CeO_2 nanoparticles in synthetic and natural waters with variable pH, organic matter concentration and ionic strength // Janssen Environmental Pollution. – 2011. Vol. 12. – P.970-976.

О ВЗАИМОСВЯЗИ ФИЗИЧЕСКИХ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАЛОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ ПРИ РАСТЯЖЕНИИ

Прилипко Е.А.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, prilipko1998@yandex.ru

Для оценки состояния металла конструкции в процессе ее длительной эксплуатации необходимо исследовать комплекс физико-механических характеристик. Понимание природы процессов, протекающих в металле в ходе длительного использования, послужит основой для создания новых конструкционных материалов. Данное исследование направлено на выявление закономерностей деградационных процессов, развивающихся при деформировании малоуглеродистой стали, с помощью акустического, магнитного и механического метода.

Исследование было выполнено на плоских образцах из стали 20. Измерение механических свойств (сужения образца, ψ, %, и микротвердости, *HV*), акустических свойств (скорости ультразвуковых волн, V и коэффициента затухания ультразвука, α) и магнитного параметра (коэрцитивной силы, *Hc*) проводили на поверхности образца, испытанного при растяжении, в зонах 1-10, расположенных на различном расстоянии от излома (рис.1, таблица 1).

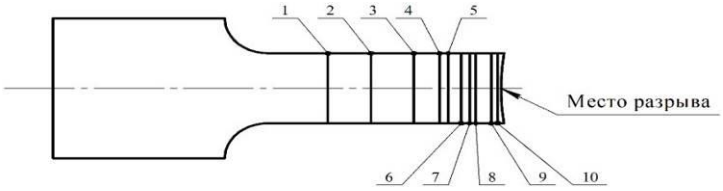


Рис. 1. Линии измерения физических и механических характеристик образца, испытанного при растяжении.

Табл. 1. Сужение образца в сечениях 1-10 на различном расстоянии от излома.

№ линии (Рис. 3)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ψ, %	0	3,26	7,82	13,44	19	24,74	31,49	32,68	35,59	38,46
Расстояние от излома, мм	40,22	31,02	20,45	14,08	12,31	9,27	7,28	5,88	2,28	0,78

Испытание на статическое растяжение проводили при комнатной температуре на машине Инстрон 3382 со скоростью деформирования 0,5 мм/мин. Результаты сужения представлены в таблице 1. Микротвердость измеряли на микротвердомере Wolpert 402MVD при нагрузке 1Н в обозначенных на рис. 1 зонах. В каждой из них, за исключением зоны в непосредственной близости к излому выполняли сто измерений *HV*.

Коэрцитивную силу *Hc* измеряли с помощью магнитного структуроскопа МС-10. Для определения *Hc* исследуемый участок образца помещали между полюсами электромагнита. Проводили измерения несколько раз для последующего определения среднего значения.

Ультразвуковой метод заключается в измерении скорости распространения и коэффициента затухания продольных ультразвуковых волн [1-4]. Исследовение проводили с помощью дефектоскопа «Panametrics» - ЕРОСН-4 на частотах 2,25 – 20 МГц по схеме совмещенных преобразователей [2]. Скорость продольных ультразвуковых волн *V* вычисляли по формуле $V = \frac{2d}{\Delta t}$, где *d* – толщина образца, Δt – время распространения ультразвукового сигнала. Коэффициент затухания рассчитывали по соотношению $\alpha = \frac{1}{2d} Ln(\frac{A1}{A2})$, где A_1 и A_2 значения амплитуд двух последовательных ультразвуковых импульсов. На рис. 2 приведены частотные зависимости коэффициента затухания ультразвука α, каждая из которых соответствует измеренному сужению в зонах 1-10 образца. Видно, что с увеличением сужения коэффициент затухания растет.

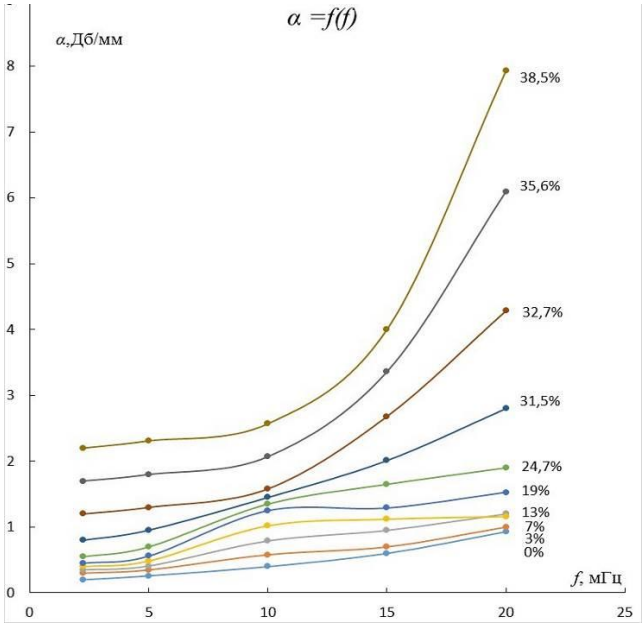


Рис. 2. Частотные зависимости коэффициента затухания ультразвука.

Из рис.3 следует, что с увеличением относительного сужения (ψ) коэффициент затухания продольной ультразвуковой волны (кривая 1 на рис. 3), микротвердость (кривая 2) и коэрцитивная сила (кривая 3) возрастают, достигая максимальных значений в области шейки образца.

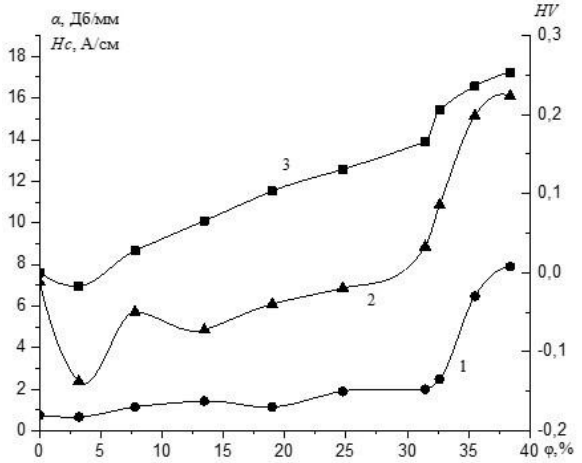


Рис.3. Зависимость коэффициента затухания ультразвуковых волн α (1), микротведости HV (2) и коэрцитивной силы (3) от относительного сужения ψ.

Итак, установлено, что изменение физических характеристик коррелирует с изменением микротвердости на различном расстоянии от излома, отвечающего различной степени поврежденности исследуемой стали.

Автор выражает благодарность д.т.н. проф. Л.Р. Ботвиной и к.ф.н. В.П. Левину за руководство и помощь в проведении исследования.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда, проект № 19-19-00674.

Список литературы:

1. Неразрушающий контроль.Т.3. Справочник: в 7 т. под общей ред. В.В. Клюева. Т.3 Ультразвуковой контроль/ И.Н. Ермолов, Ю.В. Ланге.- Машиностроение, 2004. – 864 с.
2. Ермолов Н.Н. ред., Ланге Ю.В. Неразрушающий контроль. Справочник. Ультразвук. Москва: Машиностроение, 2004. Т. 3. 864 NV-7 с.
3. Рохлин Л.Л. Акустические свойства легких сплавов. М. Наука,1974, 139 с.
4. Б.Чик, У. Эльбаум,Р. Труэлл. Ультразвуковые методы в физике твердого тела. М.Мир.1972, 307с.

ОБ ИЗМЕНЕНИИ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ МАЛОУГЛЕРОДИСТОЙ И НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛЕЙ В ПРОЦЕССЕ ДЕФОРМАЦИИ

Синев И.О.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,ivan-sinev@yandex.ru

Поиск взаимосвязи поврежденности конструкционных материалов на различных стадиях нагружения с физическими характеристиками, регистрируемыми методами неразрушающего контроля, относится к числу задач, представляющих как научный, так и прикладной интерес, связанный с развитием и разработкой методов диагностики элементов конструкций. Актуальность этой задачи, возрастающая по мере старения конструкций и деталей машин, требует комплексного и постадийного анализа эволюции реальной поврежденности конструкционных материалов прямым методом при различных видах нагружения и установления корреляции полученных данных с физическими характеристиками.

В [1,2] приведены результаты такого анализа, выполненного авторами с использованием образцов из углеродистой стали и методов исследования, включающих метод акустической эмиссии, магнитной памяти, оптической микроскопии и статистического анализа изображений. Данная работа посвящена анализу изменения магнитных параметров неразрушающего контроля для образцов из конструкционных сталей 20 и 12Х18Н9Т. Для исследования были использованы образцы из исследуемых материалов в исходном состоянии и после эксплуатации. Образцы из нержавеющей стали после эксплуатации были получены из фрагментов корпусов вакуумных камер из стали 12Х18Н10Т с вакуумной течью после эксплуатации в течение 6 лет (ОКТБ «Энергомаш»). Из фрагментов газопровода неочищенного газа из стали 20 после эксплуатации в течение 39 лет на объекте Управления по эксплуатации соединительных продуктопроводов (УЭСП) ООО «Газпром добыча Оренбург», предоставленном АНО «Технопарк ОГУ», были получены образцы из малоуглеродистой стали.

Для исследования изменения магнитных характеристик материалов были использованы различные методы неразрушающего контроля. Напряженность собственного магнитного поля образцов измерялась с использованием магнитометра ИКН-10М-8 и двухкомпонентного датчика. Далее рассчитывалась напряженность результирующего поля (H_P) в каждой точке образца как $H_P=((H_x)^2+(H_z)^2)^{1/2}$, где H_x и H_z – значения напряженности собственного магнитного поля вдоль и поперек направления деформации образца. Измерения коэрцитивной силы проводилось во время остановок при статическом и циклическом нагружении исследуемых образцов с помощью магнитного структуроскопа МС-10. Для измерения вихретокового параметра использовался вихретоковый дефектоскоп ВД-90НП и накладной вихретоковый преобразователь трансформаторного типа с эффективным диаметром катушки 2,2 мм. Показания дефектоскопа представляли собой условные единицы (H_{BT}), пропорциональные напряженности вихревых токов, возникающих на поверхности объекта контроля. На рисунке 1 представлено изменение вихретокового параметра в процессе статического и циклического нагружения образцов из аустенитной стали в функции относительной деформации ε^* для статических испытаний и относительного числа циклов N/N_f для усталостных.

Видно, что при статическом нагружении на стадии деформационного упрочнения напряженность магнитного поля H_{BT} возрастает. При значениях ε^*=0,65 и ε^*=0,45 для образцов из исходного материала и материала после эксплуатации соответственно наблюдается максимум на деформационной зависимости H_{BT}, после чего вихретоковый параметр снижается. Это, вероятно, связано с фазовым превращением в аустенитной стали при деформации [3]. Пик вихретокового параметра в образцах из материала после эксплуатации наблюдается при меньших значениях относительной деформации. Это связано с упрочнением материала в процессе эксплуатации, и, видимо, более ранним формированием мартенсита деформации. При циклическом нагружении отмечается экспоненциальный рост вихретокового показателя на протяжении всего процесса разрушения. Кривая, полученная для образцов из материала после эксплуатации, аналогично статическому нагружению, смещена влево, что отражает общие закономерности изменения магнитных характеристик материала при разрушении исследуемых образцов.

Стоит отметить, что характеристики магнитной памяти металла проявляют наибольшие изменения на начальной стадии разрушения при пределе текучести, в то время как вихретоковый параметр и коэрцитивная сила наиболее информативно отражают процессы, происходящие на стадии деформационного упрочнения и развития множественной поврежденности.

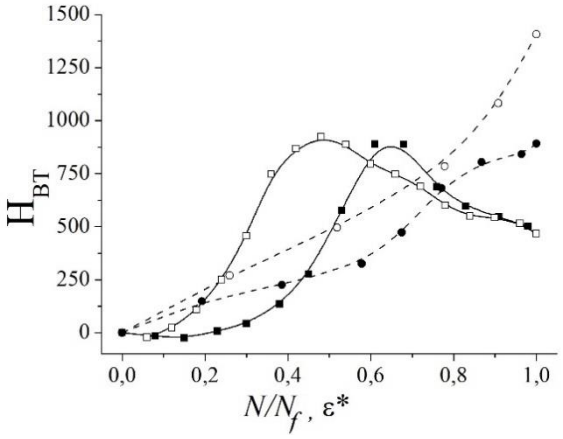


Рис.1. - Кривые изменения абсолютного значения вихретокового параметра H_{BT} в функции относительной деформации ε^* и относительного числа циклов N/N_f при статическом нагружении исходных образцов из нержавеющей стали (■) и образцов после эксплуатации (□) и при циклическом нагружении исходных образцов (●) и образцов после эксплуатации (○)

Установлена прямая корреляция значений коэрцитивной силы и вихретокового параметра с поврежденностью и показаны различия изменений вихретокового параметра с увеличением поврежденности в малоуглеродистой и нержавеющей сталях, вероятно, обусловленная образованием в последней мартенсита деформации.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №19-19-00674).

Автор выражает благодарность проф. Л.Р. Ботвиной за руководство и помощь в проведении исследования.

Список литературы:

1. Botvina L.R. and others. On interrelation of damage accumulation in structural steels and physical parameters estimated by methods of acoustic emission and metal magnetic memory // Russ. Metall. 2017. Vol. 2017, № 1.
2. Тютин М.Р.,Ботвина Л.Р.,Синев И.О. Об изменении физических свойств и поврежденности мало- и среднеуглеродистых сталей в процессе растяжения // Металлы. 2018. № 4. pp. 79–85.
3. Ботвина Л.Р. Кинетика разрушения конструкционных материалов. М.: Наука, 1989 − 230 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РЕЖИМОВ ЛАЗЕРНОЙ РЕЗКИ НА ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА ПОВЕРХНОСТИ СПЛАВА Д16Т

Стаханова Я.А.

Россия, Тульский государственный университет, yana.stakhanova@mail.ru

Лазерная резка (ЛР) является весьма активным и широко развивающимся методом обработки металла. Для расширения практического применения данного метода выполнен достаточный объем исследований свойств стали разных марок, количество публикаций, посвященных изучению влияния лазерной резки на микроструктуру и микротвердость приповерхностных областей алюминиевых сплавов ограничено [1].

Целью данной работы является исследование приповерхностных областей листов Д16Т (ГОСТ 4784-97) толщиной 6 мм после ЛР по различным режимам. Мощность варьировали в диапазоне 1400-1700 Вт, скорость – 300-500 мм/мин, фокусное расстояние – 293-300 мм. Постоянными были давление вспомогательного газа и диаметр сопла – 12 атм и 1,5 мм соответственно.

Макрофрактографический анализ поверхности реза выполнен для определения ширины зон лазерного воздействия и выдувания газом, а также для подтверждения отсутствия грата. Анализ проводился при помощи стереоскопического микроскопа и фотоаппарата. Расчет распределения температур от поверхности реза в глубь образца по различным режимам проводили по рекомендациям [2]. Измерение микротвердости приповерхностных областей по методу Виккерса (ГОСТ 2999-75)

выполнен на твердомере HV1000 (нагрузка 0,1 кг, время выдержки 10 с). Микроскопический анализ на оптическом микроскопе Axio Observer при увеличении (х200) осуществляли на микрошлифах, площадь поверхности которых включала область вблизи кромки реза.

Макрофрактографический анализ показал две зоны на поверхности реза – зона лазерного воздействия и зона выдувания газом. Зона лазерного воздействия составляет в среднем 21 % от толщины листа после всех режимов ЛР.

Расчет распределения температур позволил сделать вывод о том, что высокие температуры непосредственно у края реза снижаются постепенно по мере удаления от него таким образом, что протяженность зоны термического влияния (ЗТВ) составляет от 2,8 до 3,1 мм. Изменение мощности оказывает более значительное влияние на размер ЗТВ, чем вариации скорости. За счет изменения значений мощности позволяют изменить протяженность ЗТВ до 17 %, скорости ЛР – до 5 %.

Микротвердость вблизи поверхности реза (на расстоянии до 0,5 мм) после некоторых режимов ЛР оказалась повышенной, затем HV плавно понижается. Был проведен дисперсионный однофакторный анализ, который свидетельствует о том, что на средний уровень микротвердости приповерхностной области режимы ЛР оказывают значимое влияние. Дальнейший регрессионный анализ выявил, что основной вклад в упрочнение поверхностной области вносят скорость и мощность.

Изменений в структуре приповерхностных областей по сравнению с исходным состоянием не обнаружено.

Результаты могут быть использованы для процессов ресурсосберегающих обработки и создания новых конструкционных материалов [3-7].

Автор выражает благодарность к.т.н., доц. Тихоновой И.В. и лауреату государственной премии РФ Минаеву И.В. за консультации при выполнении работы.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки РФ по проекту №11.6682.2017/8.9.

Список литературы:

1. Технологические процессы лазерной обработки: Учеб. пособие для вузов / Под ред. А. Г. Григорьянца. М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2006. 664 с.
2. Безъязычный В. Ф. Расчетное определение температуры в поверхностном слое детали при лазерной резке / В. Ф. Безъязычный, А. А. Семенов // Упрочняющие технологии и покрытия. 2013. № 7. С. 35-40.
3. Комплекс научно-технических, проектно-конструкторских и технологических разработок по созданию, изготовлению и внедрению высокоточного импортозамещающего оборудования качественной лазерной и газо-плазменной обработки листового проката: монография / Н. Н. Сергеев, А. Н. Сергеев, А. Е Гвоздев, И. Л. Грашкин, И. В. Минаев, С. И. Полосин, И. В. Тихонова, А. Е. Чеглов, Д. М. Хонелидзе.; под ред. д-ра техн. наук проф. Н.Н. Сергеева. Тула: Изд-во ТулГУ, 2014. 188 с. ISBN: 978-5-7679-2834-7.
4. Гвоздев А.Е., Голышев И.В., Минаев И.В., Сергеев А.Н., Сергеев Н.Н., Тихонова И.В., Хонелидзе Д.М., Колмаков А.Г. Многопараметрическая оптимизация параметров лазерной резки стальных листов // Материаловедение. 2015. № 2. С. 31-36.
5. Технология металлов и сплавов: учебник / Н.Н. Сергеев, А.Е. Гвоздев, Н.Е. Стариков, В.И. Золотухин, А.Н. Сергеев, А.Д. Бреки, О.В. Кузовлева, Г.М. Журавлёв, Д.А. Провоторов.; Под ред. проф. Н.Н. Сергеева. Тула: Изд-во ТулГУ, 2017. 490 с.
6. Новые конструкционные материалы: учебное пособие / А.Е. Гвоздев, Н.Е. Стариков, В.К. Зеленко, О.В. Кузовлева, А.Н. Сергеев, В.Ю. Кузовлев, А.А. Калинин, А.В. Маляров.; под общей ред. проф. А.Е. Гвоздева Тула: Изд-во ТулГУ, 2017. 296 с.
7. Основы лазерной и газоплазменной обработки конструкционных сталей / Н. Н. Сергеев, И. В. Минаев, И. В. Тихонова, А. Н. Сергеев, С. Н. Кутепов, М. Ю. Комарова, А. Е. Гвоздев. Тула: Изд-во ТулГУ, 2018. 283 с.

УСТАЛОСТНЫЕ СВОЙСТВА TRIP-СТАЛЕЙ

Степанов Л.И.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, LIS1700@yandex.ru

Трип-стали (TRIP - transformation induced plasticity - ПНП) с пластичностью, наведенной превращением, обладают повышенной прочностью и пластичностью за счет превращения при пластической деформации аустенита в мартенсит деформации и особенностей деформационного упрочнения.

Такие стали, наряду с высокой прочностью $\sigma_\beta = 1500 - 1700$ МПа ($\sigma_{0.2} = 1400 - 1600$ МПа), имеют высокие показатели пластичности $\delta = 35 - 60\%$, вязкости разрушения K_{1C} и предела выносливости σ_{-1}.

К ТРИП или ПНП сталям относятся такие марки сталей, как 30Х9Н8М4Г2С2, 25Н25М4Г1, 30Х9Р8М4Г2С2, 20Г2ЮПБ и др. Химический состав сталей подбирается таким образом, чтобы в структуре стали после закалки, был гомогенный аустенит с растворенными в нём легирующими элементами, в т.ч. карбидообразующими. с точками Мн и Мк, лежащими ниже комнатной температуры. В качестве термообработки ТРИП (ПНП) сталей делается закалка с температуры 980-1200°С для растворения легирующих элементов и их “фиксации” в твердом растворе аустенита.

Табл. 1 - Механические свойства сплава ВНС 9-Ш для двух партий

	σ_β, МПа	$\sigma_{0.2}$, МПа	δ, %
Партия 1	1661,3	770,5	33,8
Партия 2	1578,2	927,5	11,4

Испытания проводились на базе 10^7 циклов. Из-за разброса результаты пришлось представить в виде двух разграничительных линий (Рис.1)

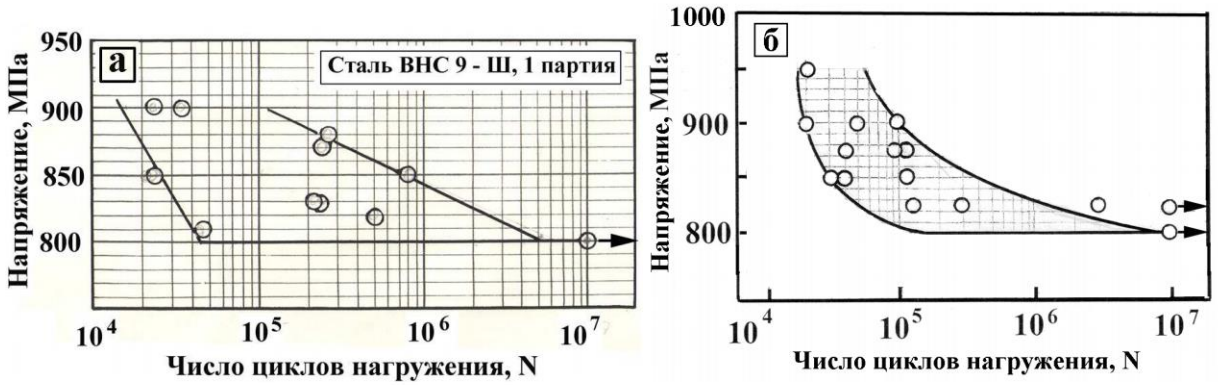


Рис.1. - Кривые усталости образцов из исходных пластин стали ВНС 9 – Ш (испытания на усталость при σ_{min}= 100 МПа): а – партия 1; б – партия 2

Эффект упрочнения ТРИП (ПНП) сталей связан с их пластической деформацией (степень обжатия 50-80%) при температуре 250-600°С. Во время этого процесса, наклёп металла дополняется карбидным упрочнением - выделением дисперсных карбидов, растворенных в аустените. При этом аустенит обедняется углеродом и легирующими элементами и становится метастабильным. Последующая деформация вызывает мартенситное превращение, при котором образуется мартенсит деформации. Это сопровождается повышением прочности сплава.

Одной из важных проблем данного класса сталей является достаточно большой разброс усталостных характеристик.

Так, в работе [1] были проведены усталостные испытания двух партий сплава ВНС 9-Ш с соответствующими механическими свойствами:

Как видно из графиков, количество циклов до разрушения даже при одном уровне нагружения могут отличаться на порядок. При этом предел выносливости у обеих партий одинаков: 800 МПа.

В данный момент предполагается, что такой разброс результатов связан с высоким влиянием концентраторов напряжений на поверхности, обусловленным нестабильным термодинамическим состоянием системы – неравномерным переходом аустенита в мартенсит.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении экспериментов и обсуждении полученных результатов чл.-корр. РАН А.Г. Колмакову, к.т.н. Д.В, Просвирнину, М.Д.Ларионову.

Список литературы:

1. Кораблева С. А. Особенности поведения трип-сталей в условиях статического и циклического деформирования. дис. канд. тех.. наук. М., - 2013 г., 26 с.

ВЛИЯНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ КАРБИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА СПЕКАНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТЫХ ТВЁРДЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА

Терентьев А.В.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, terentev.alxndr@yandex.ru

Создание наноструктурных материалов различного назначения является одним из ведущих направлений в разработке нанотехнологий. Использование наноструктурных материалов может в недалекой перспективе обеспечить значительный экономический эффект в базовых отраслях экономики, таких как машиностроение, энергетика, экология. Наноразмерные порошки являются основой для многих создаваемых наноструктурных материалов, таких как твердые сплавы для режущего инструмента с повышенной износостойкостью и ударной вязкостью, наноструктурные защитные термо- и коррозионно- и износостойкие покрытия, полимерные композиты с наполнителями из неорганических наночастиц, наноструктурная функциональная керамика различного назначения, дисперсноупрочненные и модифицированные конструкционные сплавы с повышенными эксплуатационными характеристиками и др [1].

Традиционные твёрдые сплавы имеют зерна микрометрических размеров. Однако в связи с необходимостью повышения эксплуатационных характеристик сплавов (трещиностойкость, износостойкость и др.) в последние десятилетия наблюдается устойчивая тенденция к разработке композиций с субмикронной и наноразмерной зеренной структурой. Высокая реакционная способность и быстрое огрубение зерна ультрадисперсных и наноразмерных порошков в процессе спекания признано технологическим ограничением при производстве твердосплавной продукции, для того чтобы подавлять рост зерен при повышенных температурах спекания в состав порошковой смеси вносят так называемые ингибиторы роста зерен. При изготовлении твердых сплавов на основе карбида вольфрама со связующим кобальтом в качестве ингибиторов выступают исключительно карбиды переходных металлов (IV-VI групп) [2]. Также проблему интенсивной эволюции микроструктуры можно решать путем спекания при температурах ниже точки эвтектики рассматриваемой системы [3].

Эксплуатация твёрдых сплавов почти всегда производится в условиях агрессивных сред. Результаты экспериментальных работ по изучению влияния размера зерен и ингибирующих добавок на коррозионную устойчивость в рассматриваемом диапазоне величин немногочисленны и противоречивы.

В связи с вышеизложенным целью данной работы явилось исследование влияние ингибиторов на механические свойства твёрдых сплавов на основе карбида вольфрама и их электрохимическое поведение в нейтральной и кислой коррозионно-активных средах (выбор сред обусловлен тем, что кобальт, наиболее активный компонент системы, стоек в щелочах).

Нанопорошковые композиции были получены в двухстадийном процессе плазмохимического синтеза системы W-C и последующего плакирования их кобальтом (с введением на данной стадии нанопорошков ингибирующих добавок) [4].

Для компактирования порошковых композиций были использованы технологии вакуумного и электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС). Механические характеристики и средний размер зерна полученных образцов представлен в таблице 1, (1) и (2) образцы, спеченные по технологии ЭИПС при температуре 1100 ^{0}C, (3) и (4) при температуре 1400 ^{0}C, а образцы (5) и (6) по технологии вакуумного спекания при температуре 1425 ^{0}C с предварительным прессованием.

Табл. 1. - Механические характеристики и средний размер зерна спеченных твердых сплавов

	Микротвердость HV, ГПа	Трещиностойкость KIC, МПа м1/2	$D_{ср}$, мкм
WC-10вес.%Co+ 1вес.%Cr_2C_3 (1)	21,5	6	0,27
WC-10вес.%Co+1вес.%TaC+ 0,1вес.%VC (2)	19,9	5,9	0,35
WC-10вес.%Co+ 1вес.%TaC+ 0,1вес.%VC (3)	10,3	8,6	1,89
WC-10вес.%Co+ 1вес.%Cr_2C_3 (4)	11,9	7,1	1,6
WC-10 вес.%Co (5)	14,8	4,8	1,37
WC-10вес.%Co+ 0,7вес.%TaC+ 0,7вес.%Cr_2C_3 (6)	16,3	5,8	0,98

Считается, что добавление Cr_3C_2 приводит к наивысшим отношениям трещиностойкости к твердости, в тоже время добавление смешанных карбидов также может являться очень эффективным [5]. Как показала практика, использованное нами соотношение 1вес.%TaC-0.1вес.%VC, лежит на одном уровне с Cr_3C_2, если мы говорим о трещиностойкости, и немного уступает в значениях микротвердости.

Кроме того, было показано, что карбид хрома является более эффективным ингибитором роста зерен карбида вольфрама в сравнении, со смесью TaC-VC, в выбранной нами пропорции. А также преимущество использования технологии твердофазного ЭИПС для получения

На рисунке 1 представлены хронопотенциограммы исследуемых сплавов и чистого кобальта в растворах сульфата натрия и серной кислоты. В процессе экспозиции все образцы испытывают самопроизвольную катодную поляризацию, что косвенно указывает на развитие процесса коррозии по механизму активного растворения. Стационарные потенциалы всех сплавов в обеих средах, за исключением образца без ингибирующих добавок (5), имеют значительно более положительные значения по сравнению со стационарным потенциалом кобальта, что указывает на меньшую электрохимическую активность сплавов и, как следствие, на более высокую коррозионную стойкость.

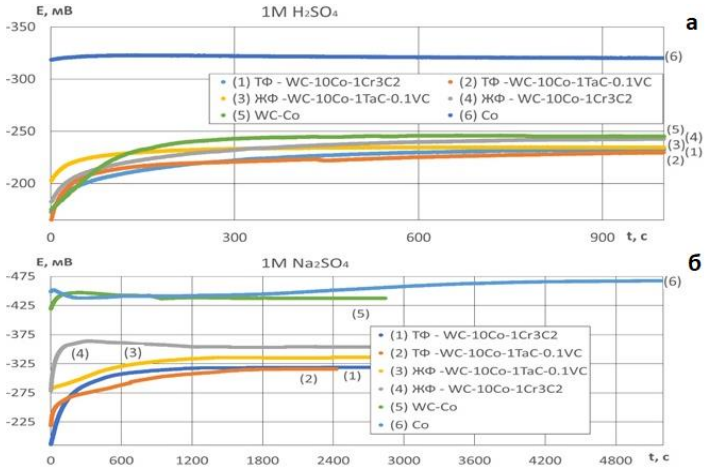


Рис. 1. - Хронопотециограммы (1-6) в растворе концентрированной серной кислоты (а) и сульфата натрия (б)

На основании поляризационных диаграмм было показано, что в растворе серной кислоты катодный процесс (с водородной деполяризацией) протекает при очень низком перенапряжении, что свидетельствует о его высокой скорости, а процесс анодного растворения кобальта и твердых сплавов принципиально отличаются, сплавы характеризуются очень низкими значениями токов анодного растворения (50-70 мкА/см^2) в области потенциалов на 100-150 мВ положительнее потенциала переходной точки. Кроме того, зафиксированы косвенные признаки возникновению пассивного состояния, что согласно литературным данным может быть связано с так называемой солевой пассивностью - образованием сульфата кобальта, обеспечивающим ограничение доступа коррозионной среды. В растворе сульфата натрия развитие коррозионного процесса характеризуется значительным перенапряжением, как катодного процесса с кислородной деполяризацией, так и анодного процесса, а также образованием солевых осадков сульфата кобальта – солевой пассивностью.

Автор выражает благодарность коллективу лаборатории №16. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ проект 03-19-00925

Список литературы:
1. Цветков Ю.В., Николаев А.В., Панфилов С.А. и др. Плазменная металлургия Монография. — Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1992. — 265 с. — (Низкотемпературная плазма. Т. 8).
2. K.Hayashi, Y.Fuke, and H.Suzuki, “Effects of addition carbides on the grain size of WC-Co alloy,” // Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, vol.19, no.2, pp.67–71, 1972.
3. J. Pötschke, T. Säuberlich, A. Vornberger, and J. Meese-Marktscheffel, “Solid statesintered nanoscaled hardmetals and their properties,” // Int. Jour. of Ref. Met. and Hard Mat., vol. 72, pp. 45–50, 2018.
4. Н. В. Исаева, Ю. В. Благовещенский, Н. В. Благовещенская, Ю. И. Мельник, А. В. Самохин, Н. В. Алексеев, А. Г. Асташов Получение нанопорошков карбидов и твердосплавных смесей с применением низкотемпературной плазмы 2013 г.
5. V.Richter and M.Ruthendorf, “On hardness and toughness of ultrafine and nanocrystalline hard materials,” // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, vol.17, no.1, pp.141–152, 1999.

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО СОСТАВА НИКЕЛИДА ТИТАНА ПРИ ДИНАМИЧЕСКОМ НАГРУЖЕНИИ

Токмачева-Колобова А.Ю.

Россия, Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Москва, Россия, anastasiia.misis@gmail.com

В докладе представлены результаты исследования изменения структуры и фазового состава никелида титана Ti-50,7 ат. % Ni после динамического нагружения методом Кольского с использованием разрезного стержня Гопкинсона (скорость деформации составляет ~10^3 $с^{-1}$). Методика динамического нагружения подробно описана в статье [1].

Одной из задач исследования является выявление закономерностей изменения структуры материала в ходе динамического нагружения в зависимости от исходного структурного состояния. На основании проведенных ранее подробных исследований эволюции микроструктуры используемого сплава никелида титана в процессе изотермического отжига [2] были сформированы следующие состояния: крупнозернистое (размер зерен порядка 30 мкм) и состояние после старения 430 °С, 10 ч. Последнее характеризуется выделением в объеме материала большого количества частиц фазы старения Ti_3Ni_4 размером порядка 100 нм. Также для проведения исследования взят материал в исходном состоянии после горячей поперечно-винтовой прокатки при температуре 850 °С (размер элементов зеренно-субзеренной структуры ~1,2 мкм).

Методами оптической, растровой и просвечивающей электронной микроскопии исследованы особенности изменения микроструктуры изучаемого сплава никелида титана в процессе динамического нагружения. С использованием методов рентгеновской дифрактометрии проводится анализ фазового состава до и после динамического нагружения и оценка дефектности структуры.

Обсуждаются особенности наблюдаемых изменений.

Автор выражает благодарность за помощь при проведении данной работы С.Д. Прокошкину, В.Н. Перевезенцеву, С.С. Манохину.

Список литературы:
1. Колобова А.Ю., Рыклина Е.П., Прокошкин С.Д., Инаекян К.Э., Браиловский В. Исследование эволюции структуры и кинетики мартенситных превращений в никелиде титана при изотермическом отжиге после горячей поперечно-винтовой прокатки. // ФММ. – 2018. – Т. 119. – № 2. – С. 144–156.
2. Колобов Ю.Р., Перевезенцев В.Н., Манохин С. С., Кудымова Ю.Е., Колобова А.Ю., Брагов А.М., Константинов А.Ю. Особенности формирования структуры и развития пластической деформации при динамическом нагружении крупнозернистого и наноструктурированного титана // Композиты и наноструктуры. – 2016. – Т. 8. – № 1. – С. 16–29.

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА И ТОКА НА ПРОЦЕСС ПОЛЗУЧЕСТИ ЛЕНТОЧНЫХ ОБРАЗЦОВ АМОРФНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

Федотов Д.Ю.

Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина, Российская Федерация, Тамбов, E-mail: dmitry_989@mail.ru

Материалом для проведения исследования были выбраны ленты аморфного металлического сплава АМАГ-186 (Co – 85,5%; Fe – 2,27%; Si - 5,15%; Mn – 4,07%; B – 2%; Cr – 1%). Испытания на ползучесть с одновременным воздействием постоянного тока или потенциала проводили при постоянных температурах, не превышающих температуру кристализации. На образец подавали постоянное механическое напряжение σ = 114 МПа. Исследование изотермической ползучести при влиянии электростатического потенциала или электрического тока осуществляли в двух режимах: ползучесть с одновременным подведением потенциала величиной 0,7 В, а также ползучесть с нулевым потенциалом. В отдельной серии экспериментов через образцы пропускали постоянный ток (I = 1 А).

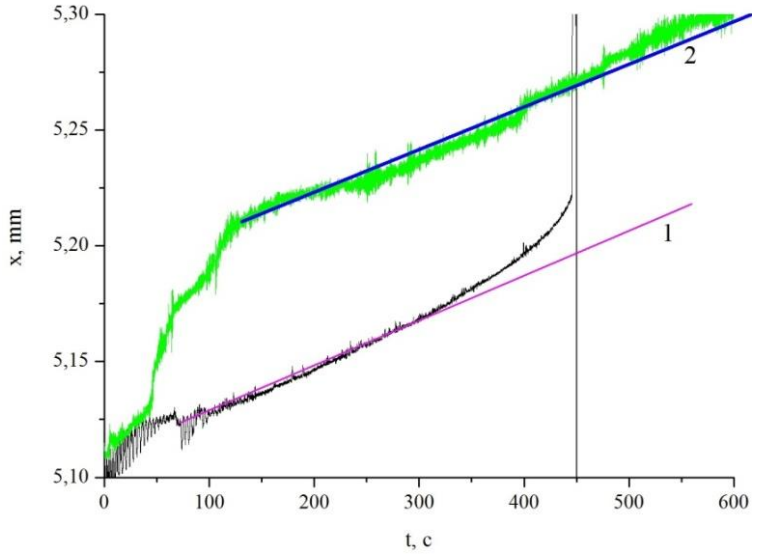


Рис. 1. - Кривые ползучести аморфного сплава АМАГ-186: 1) без воздействия потенциала; 2) с наведенным потенциалом. Каждая кривая рисунка строилась по усреднению 7 экспериментальных кривых. Прямые, построенные при соответствующих графиках, являются касательными к точкам участка установившейся ползучести.

Как следует из рисунка 1, воздействие потенциала вызывает увеличение скорости деформации аморфных образцов на стадии неустановившейся ползучести. Отмечено, что стадия установившейся ползучести образцов с приложенным потенциалом возрастает. При этом скорость на стадии установившейся ползучести образцов с приложенным потенциалом равна скорости ползучести образцов без наведенного потенциала. Это затрудняет интерпретацию результатов эксперимента в пользу вывода о влиянии потенциала на деформацию аморфных металлических сплавов на стадии установившейся ползучести.

Подведение постоянного тока к аморфным образцам приводит лишь к их тепловому нагреву с последующим обратимым расширением, регистрируемым на кривых ползучести. В работе обнаружено наличие критической температуры, при достижении которой, в процессе джоулева нагрева увеличивается угол наклона кривой деформации аморфных образов, с последующим восстановлением наклона при прекращении подачи тока.

Выражение благодарности: автор выражает благодарность научному руководителю Федорову Виктору Александровичу

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-01-00513 А «Прогнозирование и оценка физико-механических свойств сильно неупорядоченных структур в условиях воздействия нестационарных электромагнитных полей, лазерного воздействия и агрессивных сред (на примере аморфных металлических сплавов)»)

КЕРАМИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ SIC/SIC$_F$, ПОЛУЧЕННЫЕ ГОРЯЧИМ ПРЕССОВАНИЕМ СВС ПОРОШКА КАРБИДА КРЕМНИЯ

Фролова М.Г.

Россия, Москва, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова Российской академии наук, frolovamarianna@bk.ru

Высокие свойства керамики на основе карбида кремния позволяют использовать ее во многих областях науки и техники – машиностроение, атомная энергетика, химическая и нефтеперерабатывающая промышленности, а также в качестве деталей двигателей, подшипников скольжения и качения, режущего инструмента, абразивов и нагревательных элементов.

Однако, ввиду склонности к хрупкому разрушению и низкой способности сопротивляться ударным нагрузкам, возможности использования карбидокремниевой керамики существенно ограничены для изготовления изделий, используемых в условиях вибраций, механических и тепловых ударов [1].

Улучшить характеристики трещиностойкости монолитной керамики можно посредством армирующего компонента (волокон, нитевидных кристаллов, тканей). Таким образом, сочетание керамической матрицы и армирующих компонентов позволяет получать высокотемпературные керамоматричные композиционные материалы с высоким уровнем физико-химических свойств и существенно расширить области применения SiC [2].

В качестве исходных компонентов в работе использовали порошки карбида кремния, спекающая добавка ИАГ и волокна SiC. Наноразмерные частицы порошка SiC, синтезированные методом СВС в ИСМАН РАН г. Черноголовка образуют сферические агрегаты размером 1-3 мкм (рис. 1а). В связи с высокой долей ковалентной связи Si-C уплотнение карбидокремниевой керамики без участия спекающих добавок сложно реализуется. Использование спекающих добавок способствует интенсификации процесса спекания, увеличению плотности и прочности материала. Материалы на основе карбида кремния могут быть получены с использованием широкого ряда спекающих добавок. В работе в качестве спекающей добавки была выбрана наиболее часто используемая смесь оксидов в системе Y_2O_3–Al_2O_3.

Армирование осуществляли путем введения волокон SiC. Волокна (рис.1б) получали методом силицирования углеродной ткани парами SiO согласно методике [3] при температуре 1400°C в условиях вакуумной откачки газообразных продуктов. Полученную ткань, состоящую из непрерывных волокон SiC, диаметр которых составляет 5 мкм, механически измельчали до размера волокна 1-2 мм.

Смешение компонентов производили в планетарной мельнице в среде изопропилового спирта. Содержание волокон в образцах варьировали от 3 до 10 масс.%.

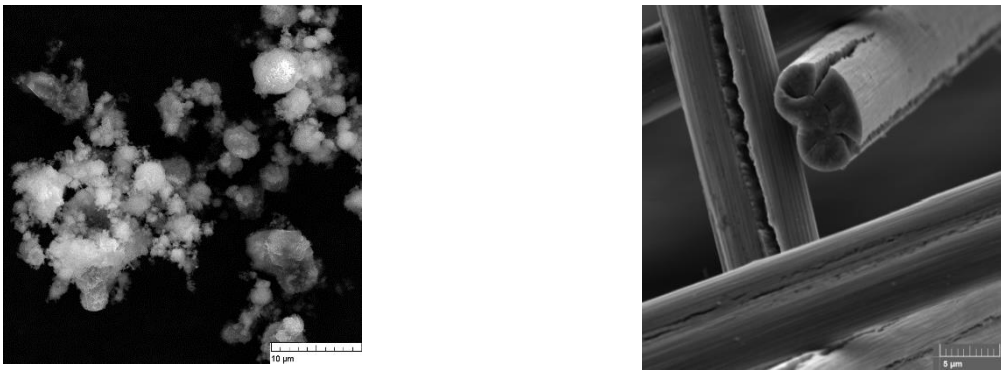


Рис. 1. - *СЭМ изображения: а) СВС порошок карбида кремния; б) волокна SiC, полученные методом силицирования углеродной ткани парами SiO*

Установлено, что при увеличении содержания армирующих волокон SiC, полученных методом силицирования углеродной ткани парами SiO, в образцах карбидокремниевой керамики прочностные характеристики композитов повышаются, и при содержании волокон 10 масс.%, значения прочности при изгибе составляют 633 МПа (для неармированных образцов 390 МПа), а коэффициент трещиностойкости до 5,7 МПа·м$^{1/2}$ (для неармированных образцов 4,5 МПа·м$^{1/2}$)

Благодарность.

Автор выражает глубокую благодарность д.х.н. Ю.Ф. Каргину, всем сотрудникам лаборатории №33 ИМЕТ РАН, Закоржевскому В.В. – за предоставленные СВС порошки карбида кремния.

Работа проводилась в соответствии с государственным заданием №075-00746-19-00 и при финансовой поддержке программы УМНИК №14009ГУ/2019.

Список литературы:
1. Гаршин А. П. и др. Современные технологии получения волокнисто-армированных композиционных материалов с керамической огнеупорной матрицей (обзор) //Новые огнеупоры. – 2017. – №. 4. – С. 20-35.
2. M. G. Frolova, Yu. F. Kargin, A. S. Lysenkov, S. N. Perevislov, D. D. Titov, K. A. Kim, A. V. Leonov, E. I. Istomina, P. V. Istomin and M. V. Tomkovich. Silicon carbide ceramics reinforced SiC fibers // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 525 (2019).
3. Получение текстильного материала, состоящего из волокон SiC. Истомина Е.И., Истомин П.В., Надуткин А.В., Каргин Ю.Ф., Лысенков А.С. Неорганические материалы. 2018. Т. 54. №8. С. 831-838

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ В БЫСТРОЗАКАЛЁННЫХ АМОРФНЫХ ЛЕНТАХ СПЛАВА TiNi–TiCu ПРИ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Хабибуллина И.А.
Россия, ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша», irina-zaletova@mail.ru

Технология сверхбыстрой закалки из жидкого состояния позволяет получать сплавы системы TiNi–TiCu с высоким содержанием Cu, более 10 ат.%, в виде тонких лент с однофазным составом и однородной структурой. После термообработки в них наблюдается ярко выраженный эффект памяти формы (ЭПФ), свойства которого в значительной степени определяются структурными параметрами сплава. Данная работа направлена на исследование влияния параметров электроимпульсной кристаллизации быстрозакалённых аморфных сплавов TiNiCu на формирование кристаллической структуры и характеристики сплавов.

В качестве объекта исследования был выбран сплав квазибинарной системы TiNi–TiCu с 25 ат. % Cu, из которого получены образцы со скоростью охлаждения $8{,}5 \cdot 10^5$ К/с в виде аморфно-кристаллической ленты со средней толщиной 28 мкм. Полученная при выбранных параметрах быстрозакаленная лента соответствует требования по однородности геометрических характеристик, необходимых для электроимпульсной кристаллизации. Для получения более однородных аморфных образцов, без кристаллических поверхностных структур с неконтактной стороны ленты, была использована электрохимическая полировка. Затем образцы сплава подвергались динамической кристаллизации с помощью одиночного импульса электрического тока с варьируемой длительностью от 0,001 до 5 с. Для сравнения были также получены образцы, подвергнутые изотермической кристаллизации в печи по стандартной методике со временем выдержки 300 с.

Электронно-микроскопические и рентгеновские исследования показали, что кристаллизация аморфного сплава TiNiCu при всех режимах термообработки приводит к образованию *B2* фазы, при охлаждении происходит фазовое мартенситное превращение *B2-B19*. Микроструктура динамически и изотермически кристаллизованных образцов, наблюдаемая с помощью СЭМ в поперечном сечении, различается.

После стандартной изотермической обработки в течение 300 с при температуре 500 °С в ленте сформировалась преимущественно однородная кристаллическая структура со средним размером кристаллов 0,8-1,4 мкм (рис. 1, а). Сформировавшаяся структура является типичной для сплавов TiNi-TiCu после изотермической кристаллизации [1, 2, 3].

При воздействии на исходный образец импульсом электрического тока менее 1 с наблюдаются существенные изменения кристаллообразования. Главное из них заключается в том, что в динамически кристаллизованных сплавах присутствует неоднородное распределение кристаллов по толщине ленты: вблизи поверхностей ленты наблюдается столбчатая структура кристаллов, в то время как в объеме ленты присутствуют единичные или сгруппированные более крупные кристаллы. При воздействии на исходный образец импульсом электрического тока в течение 0,1 с столбчатые кристаллы продолжают расти на встречу друг другу, большие кристаллы укрупняются и становятся более однородными по размеру (рис. 1, б).

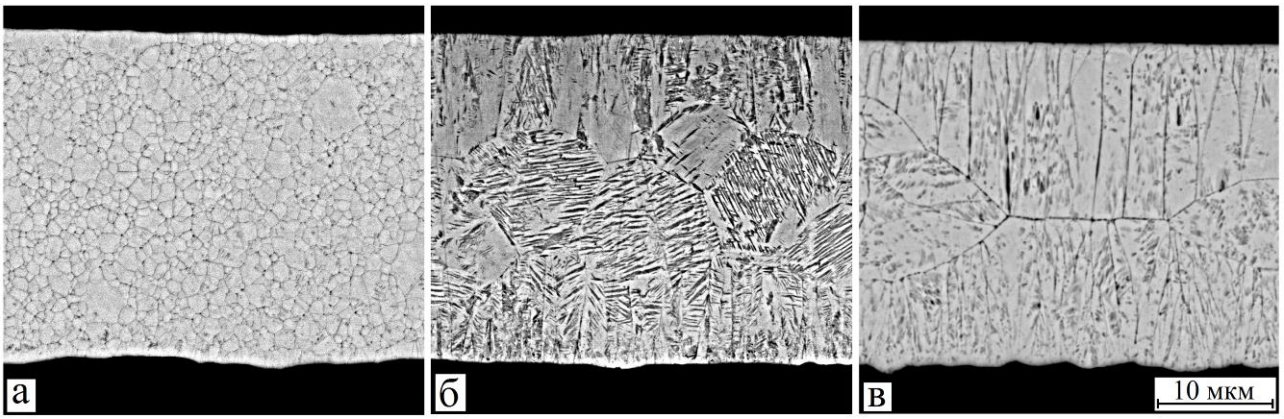


Рис. 1 - Микроструктура поперечного сечения ленты сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$: после изотермической кристаллизации при 500 °С в течение 300 с (а); после электроимпульсной термообработки в течение 0,1 с (б) и 0,001 с (в)

При воздействии на исходный образец импульсом электрического тока в течение 0,001 с в крупных кристаллах формируются более мелкие зерна, столбчатые кристаллы с контактной стороны ленты, которые в некоторых областях встречаются по центру со столбчатыми кристаллами с неконтактной стороны ленты, начинают утоняться, разбиваться на узкие кристаллы (рис. 1, в).

Во всех термообработанных образцах наблюдается ярко выраженный эффект памяти формы, причём при уменьшении длительности электроимпульсной кристаллизации наблюдается незначительное уменьшение критических температур мартенситных превращений.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-32-00866 «Исследование влияния напряжённого состояния аморфных быстрозакалённых сплавов TiNiCu при электроимпульсной термообработке на процессы кристаллизации».

Автор выражает благодарность к.ф.-м.н. Шелякову А.В., к.т.н. Ашмарину А.А., к.т.н. Ситникову Н.Н., за оказанную консультацию в ходе проведения работы.

Список литературы:

1. Ситников Н.Н., Шеляков А. В., Хабибуллина И.А., Митина Н.А., Влияние условий кристаллизации быстрозакаленных аморфных сплавов TiNiCu с высоким содержанием меди на характеристики мартенситных превращений и эффекта памяти формы//Известия РАН. Серия физическая, 2018, том 82. № 9. С. 43-49.
2. Ситников Н.Н., Шеляков А.В., Хабибуллина И.А., Митина Н.А., Реснина Н.Н., Влияние содержания меди на структуру и фазовые превращения в быстрозакалённых сплавах системы TiNi-TiCu //Перспективные материалы, 2017, №10. С. 52-61.
3. Хабибуллина И.А., Митин Д.И., Исследование влияния электроимпульсной термообработки на структуру аморфных сплавов TiNiCu//Фазовые превращения и прочность кристаллов: сб. тезисов X Международной конференции, под ред. Б.Б. Страумала, Черноголовка, 2018. С. 158.\

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИЙ ПРОДУКТОВ КОНВЕРСИИ МЕТАНОЛА НА ПОВЕРХНОСТИ МЕМБРАНЫ Pd-40 МАС.% Cu

Чистова Т.В.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, tatyana_chistova@list.ru

В процессе извлечения водорода из водородосодержащих газовых смесей, полученных конверсией углеводородных топлив, на поверхности мембран из сплавов палладия, на поверхности рабочей камеры, конструкционных материалах идут гетерогенные химические реакции. Продукты этих реакций: CO, CO_2, CH_4, C и др. значительно затрудняют процесс диффузионного выделения водорода, а выпадение свободного углерода на поверхностях мембран со временем полностью останавливает поток водорода через мембрану, закупоривает патрубки подвода и отвода газовой смеси и, следовательно, приводит к потере работоспособности мембраны [1]. Поиск инертных и малоактивных материалов для изготовления мембран является актуальной задачей.

Сплавы твердого раствора системы Pd-Cu вблизи эквиатомного состава с упорядоченной ОЦК структурой обладают оптимальным комплексом мембранных свойств, высокими прочностными характеристиками, пластичностью, коррозионной стойкостью в углеводородных средах и экономичны за счет большого содержания меди [2]. В зависимости от состава их водородопроницаемость варьируется от 0,9 до 1,6 нм^{3}мм/м^{2}чМПа^{0,5}.

В работе исследованы механизмы и скорости каталитических реакций компонентов смесей газов на поверхности мембраны Pd-40мас.%Cu толщиной 20 мкм, а именно реакции диспропорционирования окиси углерода $2CO \rightarrow CO_2 + C$ и прямой и обратной реакции водяного пара $CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O$.

Табл. 1. - Зависимость концентраций реагентов, продуктов (C_{CO}= C_{H2O}) и удельной скорости реакции $CO_2+H_2 \rightarrow CO+H_2O$ ($W_P^{(I)}$) от расхода газовой смеси на входе в реактор ($Q_{см}$) при T=450 ºС, p=0.105 МПа

Сплав Pd40Cu				
$Q_{см}$, М/ч	$C_{CO2}^{см}$ об.%	C_{H2}, об. %	C_{CO}, об.%	$W_P^{(I)}$, 10 $^{-3}$ М/ч.м^2
0	30.00	70.00	0	
0.0200	28.49	68.49	1.51	35,84
0.0145	28.02	68.00	1.89	32,30
0.0062	26.10	66.10	3.90	30,25
0.0051	25.50	65.50	4.50	28,87
0.0048	25.23	65.23	4.77	26,98
0.0042	25.00	65.00	5.00	24,90
0.0036	24.68	64.68	5.32	21,06
0.0032	24.63	64.63	5.37	19,85

Табл. 2. - Энергии активации прямой ($Ea^{(1)}$) и об ратной ($Ea^{(-1)}$) реакций $CO_2+H_2 \leftrightarrow CO+H_2O$ на сплаве Pd-40мас.%Cu при T=640 - 723 K, p= 0.105 МПа

Сплав	$Ea^{(1)}$ /R,10^3	$Ea^{(1)}$, ккал/моль	$Ea^{(-1)}$ /R, 10^3	$Ea^{(-1)}$, ккал/моль
Pd40Cu	9.8	19,47	1,0	1,987

Мембраны из сплава Pd-40 мас.%Cu могут эффективно работать в углеводородной газовой смеси $H_2 + CO + CO_2 + H_2O$ в интервале температур 400-450 ºС и концентрации H_2O чуть больше (10 об%) концентрации CO на входе и выходе. В результате исследования полного комплекса мембранных характеристик упорядоченного сплава Pd-40 мас.%Cu мембраны толщиной 20 мкм могут быть рекомендованы для создания высокопроизводительных мембранных элементов и модулей для получения высокочистого водорода в процессе паровой конверсии метанола.

Хочу выразить благодарность за помощь в постановке и проведении работы заведующему лабораторией №12, член-корреспонденту РАН Бурханову Г.С. и старшим научным сотрудникам лаборатории №12 Рошан Н.Р. и Чистову Е.М.

Работа выполнена в рамках государственного задания № 075-00746-19-00

Список литературы:

1. Словецкий Д.И., Чистов Е.М. Каталитические процессы на мембранных палладиевых сплавах. Кинетика и катализ, 2010, Т. 51, № 2, С. 1.

2. Бурханов Г.С., Горина Н.Б., Кольчугина Н.Б., Рошан Н.Р. Сплавы палладия для водородной энергетики. Российский химический журнал. 2006. Т. I. № 4. С. 36.

ПРОНИЦАЕМОСТЬ ВЫСОКОПОРИСТОГО НИКЕЛЯ, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ СПЕКАНИЯ-РАСТВОРЕНИЯ

Шустов В.С.

Россия, Москва, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Nemo_73@mail.ru

Применение пористых материалов зависит от их физико-механических свойств [1, 2]. Например, пористые материалы с закрытыми порами, имеющие более высокие механические свойства, в основном находят конструкционное применение. Материалы со структурой, характеризующейся взаимосвязанными открытыми порами, но обладающие худшими механическими свойствами, в

основном используются в функциональных применениях. Они эффективно применяются в качестве фильтров, задерживая частицы с размером большим, чем размер пор [3,4]. Относительно высокий уровень удельной поверхности позволяет также использовать материалы с открытой пористостью в качестве катализаторов [5]. В обоих случаях немаловажную роль играет проницаемость материала, влияющая на гидравлические характеристики готового изделия. В настоящее время для изготовления металлических пористых материалов разработаны различные методы.

Целью работы являлось определение влияния дисперсности исходных порошков и условий получения материала на его пористую микроструктуру и проницаемость.

В настоящей работе процесс получения материала с открытой пористостью заключался в компактировании смеси порошков никеля, являющегося основой готового материала, и хлорида натрия, являющегося порообразующим агентом. Формирование пористой структуры происходило за счёт одновременного действия двух механизмов порообразования. Первый механизм заключался в том, что спекание спрессованных частиц порошка металла проводится таким образом, что не приводит к полному исчезновению пустот между частицами. При втором механизме растворение дисперсного порообразователя, который добавляется к порошку металла перед прессованием, обеспечивает наличие пор, близких к размеру частиц порообразователя.

Была проведена серия экспериментов по получению пористого материала, в каждой из которых по отдельности варьировался один из параметров, такой как размер частиц порошка никеля, размер частиц порообразователя, объёмное соотношение порошков никеля и порообразователя, давление прессования.

Для получения пористого материала использовали коммерческий порошок никеля со средним размером частиц 70 нм, полученного методом электрического взрыва проводника в атмосфере аргона, порошок никеля со средним размером частиц 10 мкм, полученного электролитическим методом и порошки хлорида натрия различной дисперсности. Измерение коэффициента проницаемости материалов проводилось на образцах равной высоты и площади поперечного сечения.

В первой серии экспериментов определялось *влияние размера частиц порошка никеля и порообразователя.* Было приготовлено четыре состава с фиксированным соотношением объёмных долей порошков никеля и соли в исходной смеси - 3:7, но с различающейся дисперсностью. Прессование смесей порошков проводилось в цилиндрической матрице при нагрузке 170 МПа. Далее проводилось спекание при температуре 780 °С в потоке водорода. После спекания образцов проводилось вымывание порообразователя в воде. Характеристики полученных образцов представлены в таблице 1. Увеличение среднего размера частиц металла-основы материала от 70 нм до 10 мкм приводит к увеличению коэффициента проницаемости на один-два порядка. Дополнительное увеличение коэффициента проницаемости достигается за счёт увеличения дисперсности порообразователя.

Табл 1. - Результаты определения пористости и проницаемости материала, полученного прессованием при 170 МПа и спеканием при 780 °С.

Состав шихты, размер частиц	Открытая пористость, %	Закрытая пористость, %	Коэффициент проницаемости, 10^{-12} м^2
крупный никель, соль 315÷400 мкм	77,1	0	5,0
крупный никель, соль 40÷50 мкм	74,4	0,1	5,6
нанопикель, соль 315÷400 мкм	75,2	1,3	0,03
нанопикель, соль 40÷50 мкм	74,7	0,7	0,13

В следующей серии экспериментов определялось *влияние открытой пористости и давления при прессовании*. Для этого были изготовлены образцы на основе нанопорошка никеля, содержащего различное количество порообразователя. Размер частиц использованного порошка соли NaCl составлял от 40 до 50 мкм. Прессование одной части образцов проводилось при давлении 330 МПа, другой – при 440 МПа. В серии экспериментов по получению пористых материалов на основе нанопорошков никеля применялся режим спекания с пониженной температурой – 500 °С, - для того, чтобы сохранить наноструктуру материала. У получаемого материала были определены значения коэффициента проницаемости и средний диаметр сквозных каналов. По полученным данным построены зависимости коэффициента проницаемости от значения открытой пористости (рис.1) и среднего диаметра сквозных каналов от значения открытой пористости (рис.2).

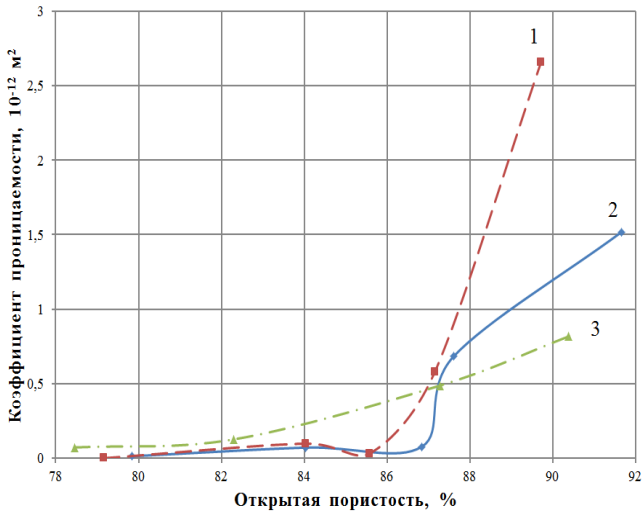


Рис.1. - Графики зависимости проницаемости от открытой пористости материала: 1 – полученного прессованием при 440 МПа с порообразователем 315-400 мкм, 2 - полученного прессованием при 330 МПа с порообразователем 315-400 мкм, 3 - полученного прессованием при 330 МПа с порообразователем 40-50 мкм

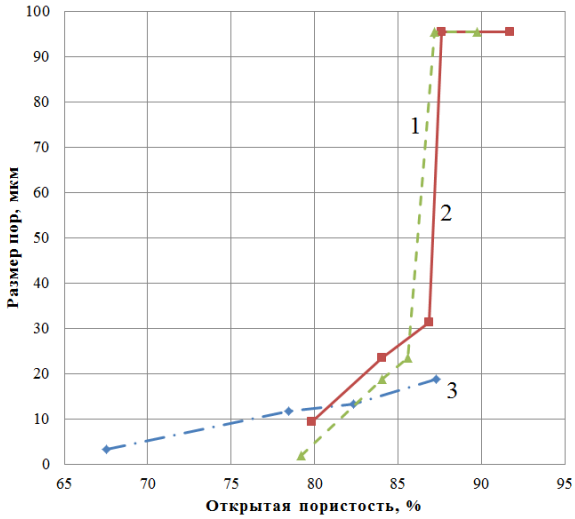


Рис.2. - Зависимость среднего диаметра каналов от открытой пористости материала, полученного из нанопорошка никеля: 1 – с порообразователем 315-400 мкм при давлении 440 МПа а, 2 - с порообразователем 315-400 мкм при давлении 330 МПа, 3 – с порообразователем 40-50 мкм при давлении 330 МП.

На большем диапазоне значений открытой пористости (до ~ 87%) коэффициент проницаемости материала, полученного с использованием в качестве порообразователя порошка соли хлорида натрия с размером частиц 40 - 50 мкм, имеет большие значения по сравнению с материалом, в котором использовалась соль с размером частиц 315 - 400 мкм. С увеличением давления прессования с 330 МПа до 440 МПа не наблюдается изменение коэффициента проницаемости материалов со значениями пористости до, приблизительно, 86%, но при больших значениях открытой пористости происходит увеличение значений коэффициента проницаемости. Средний диаметр сквозных каналов увеличивается с увеличением содержания порообразователя в исходной шихте (рис.2). При этом в материале, в котором использовалась соль с размером частиц 315-400 мкм, как и следовало ожидать, при равных значениях пористости средний диаметр каналов больше по сравнении с материалом, при получении которого применялась соль со размером частиц 40-50 мкм.

Выражаю благодарность научному руководителю член-корр. РАН, д.т.н. Алымову М.И., а также к.ф.-м.н. Зеленскому В.А., Анкудинову А.Б., к.ф.-м.н. Гнедовец А.Г. за помощь в исследовании и полезные советы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 17-03-00867.

Список литературы**:**

1. Zhao B., Gain A.K., Ding W. et al. A review on metallic porous materials: pore formation, mechanical properties, and their applications// The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. 2018. V.95, № 5-8, pp. 2641- 2659. https://doi.org/10.1007/s00170-017-1415-6
2. Perego C., Millini R. Porous materials in catalysis: challenges for mesoporous materials// Chem Soc Rev. 2013. 42(9), pp.3956–3976. https://doi.org/10.1039/C2CS35244C
3. Kong X., Li Z., Shen B., Wu Y., Zhang Y., Cai D. Simulation of flow and soot particle distribution in wall-flow DPF based on lattice Boltzmann method //Chemical Engineering Science, 2019, V.202, pp. 169-185.
4. S. Haj Ibrahima, J. Skibinski, G.J. Oliver, T. Wejrzanowski. Microstructure effect on the permeability of the tape-cast open-porous materials //Materials and Design, 2019, V. 167, pp. 1-7.
5. Uvarov V.I., Loryan V.É., Borovinskaya I.P., Shustov V.S., Fedotov A.S., Antonov D.O., Tsodikov M.V. Formation of Catalytically Active Metal-Ceramic Membranes for the Hybrid Reactor //Refractories and Industrial Ceramics, 2018, V. 59, Issue 2, pp. 215-217.

СЕКЦИЯ 2 «РАЗВИТИЕ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ И МОДЕЛИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ»

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛОКАЛЬНОЙ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ ЖЕЛЕЗА, ПОСЛЕ ОБЛУЧЕНИЯ ИОНАМИ АРГОНА И КИСЛОРОДА

Аверкиев И.К. [1,2]

[1]Россия, ФГБОУ ВО Удмуртский Государственный Университет, Ижевск

[2]Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения РАН, Ижевск, averkiev1997@mail.ru

Проведена серия экспериментов по облучению поверхности железа ионами кислорода и аргона в импульсно-периодическом режиме с энергией падающих ионов 30 кэВ и с дозой облучения 10^{17} ион/см^2.

Проведены электрохимические исследования, методом снятия анодных потенциодинамических кривых, результаты которых показали, что облучение поверхности железа ионами кислорода приводит к повышению коррозионных свойств металла. Определены параметры ионного воздействия, позволяющие достигать повышения коррозионной стойкости в 10 раз.

Для определения механизма формирования пассивационного слоя проведено исследование химического состава методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии (XPS). Исследование локальной атомной структуры образцов с высокими электрохимическими показателями было проведено XAFS-подобным методом: с помощью анализа спектров тонкой структуры энергетических потерь электронов (EELFS – Extended Energy Loss Fine Structure). Получены экспериментальные $M_{2,3}$ EELFS спектры железа и K EELFS спектры кислорода до и после ионного воздействия (ионами аргона и кислорода). Определены параметры локальной атомной структуры (парциальные межатомные расстояния, координационные числа, параметры тепловой дисперсии атомов) ионно-модифицированной поверхности железа.

Работа выполнена по плану НИР № гос. Регистрации АААА-А17-117022250040-0.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении экспериментов и обсуждении полученных результатов Бакиевой О.Р., Колотову А.А., Решетникову С.М., Гильмутдинову Ф.З.

ИЗУЧЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ГРАНУЛ ИНТЕРМЕТАЛЛИДА NiAl МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ АТОМИЗАЦИИ РАСПЛАВА

Алпатов А.В.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, лаборатория № 17, Alpat72@mail.ru

Одними из перспективных жаропрочных материалов являются никелевые сплавы на основе интерметаллида NiAl. Развитие металлургии гранул и аддитивных технологий позволило применить сплав NiAl для получения деталей сложной формы. Значительное влияние на качество исходных гранул и конечного изделия оказывает кислород, попадающий в металл в процессе газовой атомизации расплава.

В работе изучали распределение кислорода (общее содержание, кислород в оксидах) при получении гранул интерметаллида NiAl методом газовой атомизации расплава. Объектом исследования выступали гранулы интерметаллида NiAl различного фракционного состава. Исходный слиток интерметаллида содержал (массовая доля) 28,6% Al и 4,4% Cr, остальное Ni. Общее содержание кислорода определяли на анализаторе кислорода и азота ТС600 фирмы LECO (таблица 1).

Как следует из таблицы 2, в процессе газовой атомизации расплава происходит значительное (десятикратное) увеличение содержания кислорода, при этом прирост кислорода обратно пропорционален размеру гранул. Также наблюдается незначительное увеличение содержания азота.

Количественное определение кислорода в составе оксидов в гранулах проводили методом фракционного газового анализа (ФГА), который заключается в линейном нагреве образца в графитовом тигле в токе инертного газа носителя (гелия) с непрерывным детектированием количества образующихся CO и CO_2 методом инфракрасной адсорбции (рис. 1). В таблице 2 приведено сравнение общего содержания кислорода с количеством кислорода в составе оксидов.

Табл. 1 – Общее содержание кислорода и азота в исходном слитке и полученных гранулах интерметаллида NiAl

Образец	**Кислород**	S_d	**Азот**	S_d
исходный слиток	0,0037	0,0001	менее 0,0005	-
гранулы 32-63 мкм	0,037	0,001	0,0006	0,0001
гранулы 64-100 мкм	0,015	0,001	0,0006	0,0001
гранулы свыше 63 мкм	0,0085	0,0002	0,0005	0,0001

S_d –стандартное отклонение

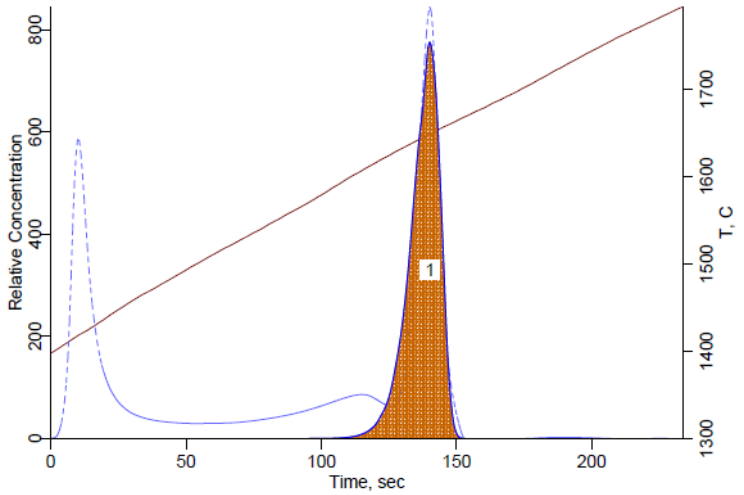


Рис. 1 – Пример выделения CO из образцов гранул интерметаллида NiAl во время ФГА

Табл. 2 – Сравнение общего содержания кислорода с количеством кислорода в составе оксидов для гранул интерметаллида NiAl различного фракционного состава

Образец	Кислород общий анализ, ppm	Кислород в составе оксидов, ppm	Доля кислорода в оксидах, %
гранулы 32-63 мкм	370 ±10	253 ±19	68,4
гранулы 64-100 мкм	150 ±10	103 ±10	68,7
гранулы свыше 63 мкм	85 ±2	68 ±6	80

Как следует из таблицы 2, в процессе газовой атомизации образуется значительное количество оксидов (более 2/3 от общего содержания кислорода). При этом наблюдается тенденция к увеличению доли кислорода в составе оксидов при увеличении размера гранул, что может быть связано с уменьшением поверхности контакта расплава с технологической атмосферой (распыление в аргоне с объёмной долей кислорода не более 0,002%).

Таким образом, проведённое исследование распределения кислорода показало, что в процессе получения гранул интерметаллида NiAl методом газовой атомизации расплава происходит значительное увеличение содержания кислорода и при этом прирост кислорода обратно пропорционален размеру гранул. Кислород в основном (более 2/3 от общего содержания) присутствует в гранулах в виде оксидов, доля которых растёт с увеличением размера частиц.

Автор выражает благодарность научному руководителю член.-корр. РАН, д.т.н, профессору Григоровичу К.В.

Работа выполнялась по государственному заданию № 075-00746-19-00.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ МЕТОДАМИ ААС И АЭС С ИСП

Андреева Н.А.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова Российской академии наук, e-mail: andreeva150388@mail.ru

С использованием методов атомно-абсорбционной (ААС) и атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) разработаны экспрессные методики количественного определения содержаний примесных элементов (Al, B, Ce, Co, Cr, Cu, Hf, Fe, Mg, Mn, Mo, Nb, Si, Ti, W, V, Zr) в широком диапазоне концентраций от 10^{-4} до n·10% в жаропрочных никелевых сплавах. Оптимизированы условия химической пробоподготовки и подобран состав кислот (2М HCl+0,1М H_3PO_4) для получения устойчивых во времени растворов легко гидролизующихся матричных и примесных элементов (таблица 1). Найдены оптимальные аналитические параметры определения элементов. Для устранения влияния матричных элементов никеля и хрома применили метод интерактивного согласования матрицы [1]. Проведено сравнение возможностей применения ААС и АЭС-ИСП. В таблице 2 представлены полученные результаты. Использование указанных методов анализа с взаимодополняющими аналитическими возможностями и математическими моделями учета матричного влияния в сочетании с оптимизированными способами пробоподготовки как в открытых системах, так и в автоклавах с микроволновым воздействием, обеспечило проведение комплексного контроля содержания компонентов жаропрочных сплавов без использования сертифицированных твердых стандартных образцов с улучшенными метрологическими характеристиками. Относительное стандартное отклонение составляет 0,05-0,005 при содержании элементов от 1 до 20% и не превышает 0,15 при содержании элементов от 0,0005 до 0,1%. Новые методики аналитического контроля позволили обеспечить выполнение работы по улучшению эксплуатационных характеристик металлических соединений используемых в авиационной промышленности.

Табл. 1. Способы пробоподготовки жаропрочных никелевых сплавов.

Состав образцов	Реагенты для растворения	Условия растворения	Реагенты для удержания матричных и определяемых элементов в растворе	Определя-емые элементы	Метод анализа (интервалы определения элементов)
Ni 70-90% Cr 10-20% Co 0,01-15% Mo 0,01-15% W 0,1-15% Nb 0,1-5% Al 0,1-5% V 0,01-3% Ti 0,01-3%	$HF + HNO_3 + HClO_4$	Нагревание в Pt, тефлоновой, стеклоугле-родной посуде (от 50 мин. до 5 часов)	H_3PO_4+HCl (2-4M) HF NH_4F H_2O_2 H_2SO_4 (1-4M) HCl (2-6M) HNO_3 (2-9M) $HClO_4$ (2-4M) $H_2C_2O_4$ $H_8C_6O_7$ $H_6C_4O_6$	Al, B, Ce, Co, Cr, Cu, Hf, Fe, Mg, Mn, Mo, Nb, Si, Ta, Ti, W, V, Zr	АЭС-ИСП (10^{-3} -n%) ААС-пламенный вариант (10^{-4} -n%)
	$HF + HNO_3$ $HClO_4$	Растворение в микроволно-вой системе MARS 5 (от 5 до 20 минут)			
	$(NH_4)_2SO_4$+ H_2SO_4 (метод мокрого сплавления)	Нагревание в стеклянных, стеклоугле-родных стаканах (от 1 до 5часов)		Al, B, Ce, Co, Cr, Cu, Hf, Fe, Mg, Mn, Mo, Nb, Si, Ta, Ti, W, V, Zr	АЭС-ИСП (10^{-2} -n%) ААС-пламенный вариант (10^{-3} -n%)

Табл. 2. Результаты определения элементов в жаропрочных никелевых сплавах, полученные различными методами.

Определяемый элемент	№ Образца	Найдено (массовые %)				Определяемый элемент	№Образца	Найдено (массовые %)			
		АЭС-ИСП	S_r	ААС	S_r			АЭС-ИСП	S_r	ААС	S_r
Al	1	2.13	0.04	2.09	0.04	Nb	1	2.52	0.018	2.59	0.018
	2	4.08	0.02	4.02	0.02		2	0.084	0.05	0.081	0.05
	3	4.41	0.02	4.45	0.02		3	0.063	0.06	0.060	0.06
Co	1	0.030	0.09	0.032	0.09	Sn	1	0.024	0.07	0.021	0.07
	2	13.61	0.008	13.54	0.008		2	0.050	0.06	0.052	0.06
	3	0.013	0.10	0.011	0.10		3	0.15	0.05	0.15	0.05
Cr	1	16.63	0.006	16.56	0.006	Ti	1	1.12	0.01	1.13	0.01
	2	10.30	0.007	10.35	0.007		2	1.76	0.01	1.73	0.01
	3	9.71	0.005	9.79	0.005		3	0.053	0.03	0.051	0.03
Cu	1	0.010	0.13	0.011	0.13	V	1	1.16	0.04	1.13	0.04
	2	0.012	0.12	0.012	0.12		2	0.40	0.05	0.41	0.05
	3	0.011	0.12	0.010	0.12		3	0.035	0.08	0.032	0.08
Fe	1	1.07	0.05	1.03	0.05	W	1	1.27	0.04	1.23	0.04
	2	0.64	0.06	0.67	0.06		2	5.16	0.02	5.23	0.02
	3	0.32	0.06	0.31	0.06		3	5.03	0.02	5.08	0.02
Mn	1	0.14	0.07	0.14	0.07	Zr	1	0.0016	0.11	0.0019	0.11
	2	0.073	0.08	0.071	0.08		2	0.023	0.07	0.020	0.07
	3	0.021	0.09	0.020	0.09		3	0.30	0.03	0.31	0.03
Mo	1	4.09	0.015	4.05	0.015						
	2	4.63	0.015	4.69	0.015						
	3	8.85	0.006	8.93	0.006						

Работа выполнена в рамках программы президиума РАН №36 «Фундаментальные основы и новые эффективные методы химического анализа и исследования структуры веществ и материалов» (номер государственного задания 007-00129-18-00).

Автор выражает благодарность зав. лаб. №6 ИМЕТ РАН д.т.н. Е.К. Казенасу и в.н.с., к.х.н. В.А. Волченковой.

Список литературы.

1. Томпсон М., Уэлш Д. «Руководство по спектрометрическому анализу с индуктивно-связанной плазмой». М.: Недра, 1988г., 288 с.

НЕРАВНОМЕРНАЯ ПОЛЗУЧЕСТЬ ЛЕНТОЧНЫХ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ

Березнер А.Д.

Россия, Тамбовский государственный университет, qwert1009@mail.ru

Аморфные металлические сплавы (АМС) обладают уникальными магнитными, механическими и антикоррозионными свойствами, что позволяет найти применение этому классу материалов в промышленности. Одним из перспективных направлений является исследование ползучести аморфных металлических сплавов в условиях внешних воздействий. При проведении испытаний на неизотермическую ползучесть, деформация материала может моделироваться в рамках гидродинамических моделей, а также моделей структурных дефектов (полос сдвига, трещин). Кривая ползучести массивных и ленточных образцов может изменяться в зависимости от начальных условий приложения нагрузки и нагрева. В частности, для ползучести массивных сплавов поликристаллического алюминия при постоянной температуре и фиксированной нагрузке, характерно

проявление скачкообразного увеличения деформации. Исследование данного процесса является актуальным в области нелинейной пластичности материалов. При этом аналогичный эффект может проявляться при деформации ленточных аморфных сплавов в переменном температурном поле. В связи с этим, целью работы является исследование скачкообразной деформации ленточных металлических стекол на основе кобальта, в условиях равномерно возрастающей температуры и постоянной внешней нагрузки.

В экспериментах использовали образцы аморфного металлического сплава с весовым составом: Co (85.41%), Fe (2.27%), Si (5.15%), Mn (4.07%), B (2%), Cr (1.1%). Объектами исследования служили ленточные образцы с размерами 50×3.5×0.02 мм, изготовленные спиннингованием при скорости охлаждения ~10^6 К/с. Ленты жестко закрепляли с одного конца в зажимах установки для проведения испытаний на ползучесть; на другом конце закрепляли свободный груз массой 0.9 кг. Нагруженные образцы (σ = 12.8 МПа) нагревали в печи при температурах от 300 до 1023 К. Скорость нагрева поддерживали постоянной ~ 1 К/с. Испытания проводили в воздушной среде. Температуру образца фиксировали лазерным пирометром Testo-845 (Testo AG, Germany) и термопарой. Удлинение образцов измеряли триангуляционным датчиком (Riftek, Belarus), рельеф поверхности лент сканировали профилометром Wyko NT 9080 (Bruker, USA, длина волны излучения λ = 670 нм). Для выявления аморфизации структуры выполняли нейтронографические исследования на дифрактометре ДН-2 (ОИЯИ, Russia), а также снимали рентгенограммы на дифрактометре Rigaku Ultima IV (Rigaku, Japan). Тепловые эффекты, связанные с кристаллизацией при нагреве, регистрировали методами дифференциально-сканирующей калориметрии.

Удлинение ленточных аморфных образцов изменяется согласно гиперболической зависимости при нагреве с постоянной скоростью. Установлено, что на некоторых зависимостях проявляются скачки деформации (Рис.1).

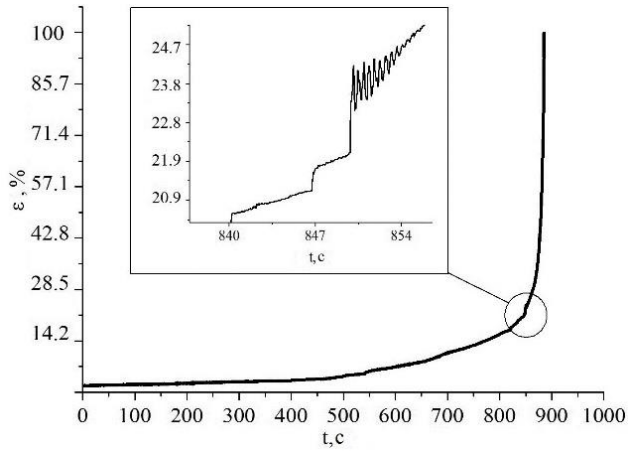


Рис. 1. - Температурно-временная зависимость удлинения исследуемого образца. На вставке представлен участок скачкообразного увеличения деформации.

Величина необратимых скачков деформации в среднем составляет не более 1 % от общего удлинения образца и превосходит величину погрешности лазерного триангуляционного датчика на три порядка. Общая деформация ленты может достигать 60% от первоначальной длины образца.

Отмечено, что скачки сопровождаются затухающими продольными колебаниями на кривых ползучести (Рис.1, вставка). Для установления механизма проявления колебаний в актах скачкообразной деформации, проводили расчет частот колебаний, генерируемых воздействием тарированной импульсной нагрузки. При этом скачки деформации не возникали. Частота колебаний в среднем составляет 6 Гц. С ростом температуры нагрева, в интервале от 300 К до 800 К меняется жесткость образцов за счет внутренних процессов и возрастает частота осцилляций, вызванных импульсной нагрузкой. При дальнейшем повышении температуры до значения 1023 К наблюдали снижение частот вынужденных колебаний, которое вызвано увеличением пластической деформации, поглощающей энергию колебаний. Результаты Фурье-анализа показали численное соответствие разности частот колебаний, вызванных тарированной импульсной нагрузкой, с разностью частот остаточных осцилляций, инициированных скачком деформации (рис. 2).

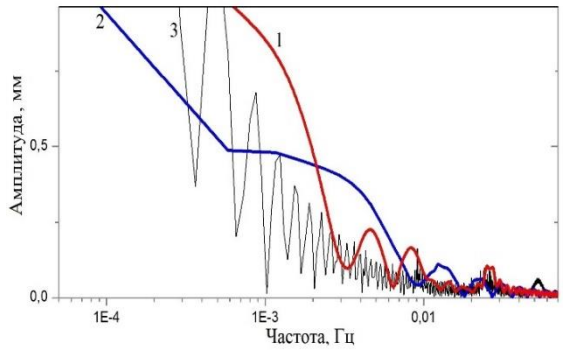


Рис. 2. - Амплитудно-частотные характеристики инициированных (1) и естественных (2) колебаний аморфных лент в условиях неизотермической ползучести. Температура при измерении инициированных колебаний соответствует температуре проявления естественных скачков и колебаний. Для сравнения также приведены характеристики модельных (классических) колебаний (3).

Это позволяет сделать вывод о том, что затухающие колебания на кривых деформации связаны с системой «груз-образец». Проявление скачков деформации, может быть связано со спонтанным развитием полос сдвига в структуре образца. Методами дифференциальной сканирующей калориметрии установлена температура кристаллизации аморфных сплавов и показано, что деформационная неоднородность возникает преимущественно в области температуры кристаллизации сплавов. Нейтронная дифракция свидетельствует о том, что при температурах до 600 К образцы имеют аморфную структуру. Рентгенографические исследования позволяют сделать заключением о том, что с ростом температуры свыше 650 К наблюдается постепенное увеличение максимумов интенсивности, соответствующих процессам кристаллизации. Образующиеся кристаллы могут выступать в роли концентраторов напряжений, вызывая спонтанное развитие полос сдвига. Данный механизм аналогичен процессу прерывистого (ступенчатого) упрочнения металлов, чередующегося с ограниченным пластическим разрушением на диаграммах $\sigma(\varepsilon)$. При этом распространение полос сдвига аналогично перемещению дислокаций в поликристаллах.

Выражение благодарности

Автор выражает благодарность своему научному руководителю – Заслуженному деятелю науки РФ, д.ф.-м.н., профессору Федорову Виктору Александровичу.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 18-01-00513_А «Прогнозирование и оценка физико-механических свойств сильно неупорядоченных структур в условиях воздействия нестационарных электромагнитных полей, лазерного воздействия и агрессивных сред (на примере аморфных металлических сплавов)» и гос. задания 3.8515.2017/БЧ

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕОРИИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ К ОЦЕНКЕ ПОВРЕЖДЕННОСТИ КОНСТРУКЦИОННЫХ СТАЛЕЙ

Болотников А.И.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, kubikmaster@yandex.ru

Идея анализа процессов разрушения с точки зрения теории фазовых переходов была впервые высказана в работе [1]. В исследовании [2] автор относит разрушение к фазовому переходу первого рода, в то время как автор статьи [3] считает, что этот вопрос остается спорным аналогично вопросу о том, какой параметр порядка характеризует фазовый переход при разрушении. Определение и оценка параметра порядка кинетического процесса является основной проблемой в использовании теории фазовых переходов к оценке разрушения. В работе [4] в качестве параметра порядка была принята плотность подвижных дислокаций, а в [5] - долговечность на стадии стабильного роста трещины.

В данной работе в качестве параметра порядка фазового перехода для оценки поврежденности использована относительная площадь (S) повреждений, возникших в процессе растяжения и наблюдаемых на боковой поверхности образца. В результате анализа экспериментальных данных работы [6] получено степенное уравнение

$$\frac{S_{cr}-S}{S_{cr}} = \left(\frac{\varepsilon_{cr}-\varepsilon}{\varepsilon_{cr}}\right)^{\gamma}, \qquad (1)$$

где S и S_{cr} – текущая и критическая площадь поврежденной поверхности; ε и ε_{cr} – текущее и критическое относительное удлинение соответственно, γ- критический показатель.

Для трех образцов из конструкционных сталей (сталь 20, сталь 45, сталь 12Х18Н10Т) были построены зависимости относительной площади поврежденной поверхности от приведенной относительной деформации (рис. 1), отвечающие соотношению (1). Как видно из рис.1, скорость роста площади поврежденной поверхности в образцах из исследуемых сталей, которая характеризуется критическими показателями γ, резко изменяется при некоторой относительной деформации, соответствующей, как оказалось, началу слияния микротрещин. Значения относительной деформации и площади поврежденной поверхности в точке резкого изменения критического показателя γ для всех образцов (рис. 1) приведены в таблице 1. Величины критического показателя до (γ_1) и после (γ_2) начала слияния трещин, а также значения коэффициента деформационного упрочнения исследованных сталей приведены в таблице 2

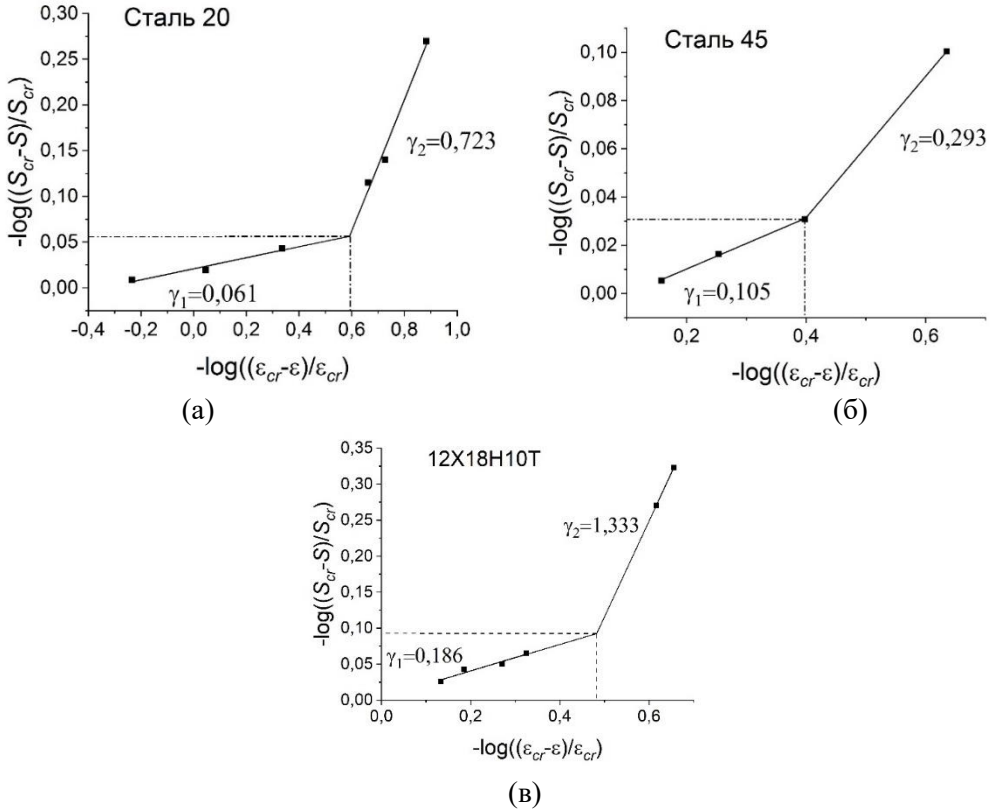


Рис.1. - Зависимость приведенной площади поврежденной поверхности от приведенного значения относительной деформации для образца из стали 20 (а), стали 45 (б) и стали 12Х18Н10Т(в).

Табл. 1. - Значения относительной деформации и площади поврежденной поверхности

	Сталь 20	Сталь 45	12Х18Н10Т
ε_m	0.71	0.57	0.64
S_m	4.42	2.068	6.97

Табл. 2.- Значения критических показателей и значения коэффициента деформационного упрочнения КДУ сталей

	Сталь 20	Сталь 45	12Х18Н10Т
γ_1	0,061	0,105	0,186
γ_2	0,723	0,293*	1,333
КДУ	0,38	0,47	0,52

Примечание: значение показателя γ_2 для стали 45, отмеченное * требует дальнейшего уточнения из-за малого числа экспериментальных точек (предположительно, оно должно находиться в диапазоне значений от 0,723 до 1,333).

Из данных таблицы 3 следует, что для всех типов конструкционных сталей обнаруживается резкое увеличение скорости роста площади поврежденной поверхности, оцененной по показателям в уравнениях (1), которое, как было установлено, соответствует началу слияния микротрещин. Сравнение показателей γ_1 и γ_2 в уравнении (1), оцененных для стали 20 и 12Х18Н10Т, показывает, что показатели тем больше, чем выше коэффициент деформационного упрочнения стали.

Таким образом, обнаруженное различие критических показателей обусловлено различием структуры исследуемых сталей, характеризуемой, в частности, различным коэффициентом деформационного упрочнения.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.т.н Ботвиной Л.Р. за помощь в проведении исследования.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №19-19-00674).

Список литература

1. L. de Arcangelis, S. Redner, H.J. Herrmann, 1985. A random fuse model for breaking processes // Journal de Physique Lettres 46, 585–590.
2. Y. Moreno, J.B. Gomez, A.F. Pacheco, 2001. Phase transitions in load transfer models of fracture // Physica A: Statistical Mechanics and its Applications 296, 9–23.
3. S. Zapperi, P. Ray, H.E. Stanley, A. Vespign–ani, 1997. First-order transition in the breakdown of disordered media // Physical Review Letters 78, 1408.
4. И.И. Новиков, В.А. Ермишкин Описание пластической деформации металлов в терминах теории фазовых переходов второго рода // Теплофизические свойства веществ и материалов. М.: Изд-во стандартов, 1990. Вып. 29. С. 56-68.
5. Л. Р. Ботвина, разрушение: кинетика, механизмы, общие закономерности // Наука, 2008. – 333
6. М.Р. Тютин, Л.Р. Ботвина, И.О. Синев. Об изменении физических свойств поврежденности мало- и среднеуглеродистых сталей в процессе растяжения // Металлы 2018, №4, с. 79-85.

ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ Si-Au и Si-Al НАНОЧАСТИЦ

Гордеев И.С.

Россия, Объединённый институт высоких температур РАН, gordeevilu@gmail.com

Нанообъекты кремния представляют большой интерес для нанофотоники благодаря уникальным оптическим свойствам, зависящим от структуры наночастицы Таким образом, большой интерес представляет изучение структурных особенностей этих частиц, таких как размер зерен и распределение атомов Au и Al в кристаллических зернах и между ними.

В работе исследовалось влияние скорости охлаждения на структуры наночастиц Si-Al и Si-Au (НЧ) при различных размерах НЧ и концентрациях металлов. Моделирование проводилось в квазидвумерном случае: диаметр НЧ составлял до 80 Нм, а толщина ячейки-около 10 нм при периодических граничных условиях. В свою очередь это может привести к меньшим размерам зерна в моделировании по сравнению с экспериментом. Поэтому для изучения зависимости размера зерна от концентрации Au или Al в NP были проведены дополнительные одномерные моделирования. Проанализировано движение границы зерен кристалла и изменение распределения золота при кристаллизации. Результаты моделирования показывают, что атомы золота пытаются покинуть область кристаллизации через атомную диффузию. Таким образом, этот эффект приводит к ограничению размера зерна для больших концентраций Au и Al.

Расчеты для Si-Au проводились на базе существующего ADP потенциала [1], для моделирования Si-Al наночастиц на основании данного потенциала был разработан потенциал APD-формата для Si-Au-Al.

Выражение благодарности:

Научный руководитель — Колотова Лада Николаевна.

Консультант — Стариков Сергей Валерьевич.

Список литературы:

1. S.V. Starikov et al. / Computational Materials Science 142 (2018) 303–311

ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ BET МЕТОДА ДЛЯ АНАЛИЗА МОРФОЛОГИИ ГПК - ВАР СТРУКТУР

Гостева Е.А.
Россия, НИТУ «МИСиС», gos-3@mail.ru

Использование методов газовой сорбометрии позволяет произвести не разрушаемый анализ пористой текстуры градиентно-пористых кремниевых вариативных структур и измерить важные для пористых материалов характеристики, такие как величина удельной площади поверхности (BET метод [2]), а также распределение объемов пор по размерам (метод капиллярной конденсации [1]). Так же отличительной особенностью используемых в работе методик является возможность с достаточно высокой достоверностью исследовать мезо- и макропористую структуры образцов в сравнении с многочисленными непрямыми методами, основанными на измерении параметров, связанных с адсорбцией определёнными корреляционными зависимостями, например, по изменениям электропроводности, работы выхода электронов, спектроскопическим и калориметрическим измерениями. Характерная особенность методов сорбометрии связана с адсорбцией газа-адсорбтива в мезопорах по механизму капиллярной конденсации, который приводит к заполнению объема мезопор жидкой фазой адсорбата при относительном давлении паров и температуре кипения азота.

В настоящей работе представлены результаты исследования методами сорбометрии характеристик градиентно-пористых структур кремния с вариативной морфологией пор по глубине (ГПК-вар), а также влияние синтеза слоев графена в ГПК-вар структуру. Целевыми характеристиками процесса создания таких структур является высокая площадь удельной поверхности нанопористого слоя, которая в конечном итоге определяет возможность последующего применения уникальных свойств кремниевого наноматериала. Сложная структура пор по глубине формируется в едином процессе анодного травления кремниевых пластин [3]. При этом на поверхности кремния формируется нанопористый слой с нанометровым размером пор, которые при последующем травлении в глубину трансформируются сначала в губчатые поры с микронными размерами, а затем в столбчатую пористую структуру с диаметром пор до нескольких микрон. Толщина слоя с такой морфологией пор по глубине может составлять несколько сотен микрон. Последующее удаление оставшегося, непротравленного слоя кремния, например, механической шлифовкой, позволяет сформировать мембраны, прочность которых позволяет использовать их в качестве фильтрующих мембран или многфункциональных электродов микротопливных элементов (μ-ТЭ) [4].

Применение традиционных методов ИК-спектрометрии и рентгеновской дифрактометрии в сочетании с относительно новыми методами аннигиляции позитронов (УКАИ- угловой корреляции аннигиляционного излучения) позволили установить, что на «идеальной», согласно СЭМ изображений, внутренней поверхности микроканалов макропористой структуры присутствует нанопоры с диаметром ~ 1nm, а толщина такого слоя может составлять 100 nm [5]. Для количественной оценки величины удельной площади поверхности мембран, сформированных на основе макропористых структур кремния, авторы работы [6] осуществляли термическое окисление внутренней поверхности пор и определяли привес пористой области образца в результате формирования SiO2. В этих работах исследовались макропористые структуры с микронными размерами пор, однако больший интерес представляют нанопористые слои кремния, характеризующиеся максимальной величиной удельной площади поверхности [7]. Для улучшения электрофизических характеристик ГПК-вар структур в [8,9] предложено синтезировать на внутренней поверхности пор углеродные слои в виде графено-подобных пленок (ГПП). В настоящей работе впервые приведены результаты исследования влияния предложенного синтеза ГПП на удельную площадь поверхности. При этом учитывается сложность морфологии пористой структуры, которая характеризуется наличием нанопористого слоя не только на внешней поверхности пористого слоя, но и на внутренней поверхности стенок макропор [3,5]. Исследуются также изменения морфологии пористой структуры в результате синтеза ГПП на различную глубину ГПК-вар слоя.

Для изучения влияния глубины синтеза ГПП в ГПК-вар структуру по описанной выше методике изготавливалась ГПК-вар структура на кремнии р-типа проводимости с ориентацией поверхности (100), удельным сопротивлением ρv = 10 Ом*см. После формирования пористой области диаметром ~ 20 мм образцы разделялись на 4 части. Таким образом, все образцы были идентичными по глубине пористого слоя (123 μм), а также морфологической структуре пор. Одна четвертинка (№1) использовалась в качестве образца сравнения. В пористую структуру остальных четвертей

синтезировали графеноподобные пленки в циклических РПД режимах CVD, отличающихся по времени синтеза: (№2) – 35 минут, (№3) – 40 минут, (№4) – 90 минут. Глубину осаждения ГПП определяли по КР спектрам свежеприготовленных сколов структур [6,7,10].

Выражение благодарности:

За оказание помощи в проведении работы автор благодарит старшего научного сотрудника ФГБНУ ИПТМ РАН, к.т.н. Виталия Васильевича Старкова, аспиранта СПб ГЭУ «ЛЭТИ» Антона Орестовича Белоруса и научного сотрудника ФГБНУ ИПТМ РАН к.ф.-м.н. Дарью Михайловну Седловец.

Список литературы:

1. Rouquerol F, Rouquerol J, Sing K. Adsorption by powders and porous solids. London: Academic Press; 1999.
2. Coasne B, Galarneau A, Di Renzo F, Pellenq RJM. Molecular simulation of nitrogenadsorption in nanoporous silica. Langmuir 2010; 26:10872–81.
3. V. V. Starkov, E. A. Gosteva, D. M. Sedlovets, and M. O. Kah. Silicon Structures with Variable Morphology of Pores Methods of Obtaining Physical and Optical Properties. Journal of The Electrochemical Society, 165 (11) E534-E539, (2018).
4. Starkov V.V. Multifunctional Integrated Fuel Cells Electrode on Macroporous Silicon. Design & Technology. In book: Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials, SPRINGER SCIENCE + BUSINESS MEDIA. (2007).765-771.
5. Bardyshev N. I., Mokrushin A. D., Puryaeva T. P., Serebryakova N. V., and Starkov V. V. Nanopores in Macroporous Silicon. Inorganic Materials. 2004, V.40, No.11, p.1287.
6. A.A. Nechitailov, E.V. Astrova, Ju.A. Kukushkina, S.Yu. Kameneva. Oxidative-gravimetric porosimetry of macroporous silicon. Semiconductors. 2006.v.40. Issue10. pp.1222-1226.
7. Starkov V.V. Production, properties, and application of porous silicon. All materials. Encyclopedic reference book. №4. 2009, pp.13-21.
8. Starkov V. V., Sedlovets D. M., Knyazev M. A., and Red'kin A. N. Composite Electrodes for Current Sources Based on Graphene-Like Films in Porous Silicon. Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2017, Vol. 53, No. 1, pp.85–87.
9. Starkov V. V., Sedlovets D. M., Gosteva E.A. Synthesis of graphene-like passivating carbon layer into nanostructured porous silicon. Applied Physics A, (2019) 125:376.
10.Morgner H. Computer simulation of static and dynamic properties during tran-sient sorption offluids in mesoporous materials. J Phys Chem C 2010;114:8877–83.

ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ НА ТЕКСТУРУ, МИКРОСТРУКТУРУ И ПАРАМЕТРЫ ДЕФОРМИРУЕМОСТИ ЛИСТОВ ИЗ МАГНИЕВОГО СПЛАВА МА2-1ПЧ ПОСЛЕ ПОСЛЕДУЮЩЕЙ ТЕПЛОЙ ПРОКАТКИ

Денисенко Г.М.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, 79856126361@yandex.ru

Деформируемые магниевые сплавы системы Mg-Al-Zn-Mn находят широкое применение как конструкционные материалы в авиакосмической, автомобильной отраслях промышленности, за счет высоких эксплуатационных свойств. Но при этом магниевые сплавы системы Mg-Al-Zn-Mn обладают низкой деформируемостью при температуре испытаний ниже 250 °С из-за ограниченного числа действующих систем деформации и формирования острой базисной текстуры. Традиционные методы деформации сплавов (прокатка, прямое прессование и др.) позволяют измельчить средний размер зерна до микронного уровня, но не могут изменить тип базисной текстуры, тормозящей активность базисного и других типов скольжения. В результате эффект повышения пластичности в магниевых сплавах после данных методов деформации ограничен. Равноканальное угловое прессование (РКУП) является одним из способов интенсивной пластической деформации, который может обеспечить повышение пластичности и деформируемости за счет изменения текстуры и микроструктуры в данном магниевом сплаве.

Цель настоящей работы – установление влияния изменения текстуры после РКУП с последующей горячей прокаткой на параметры анизотропии и деформируемости сплава МА2-1пч

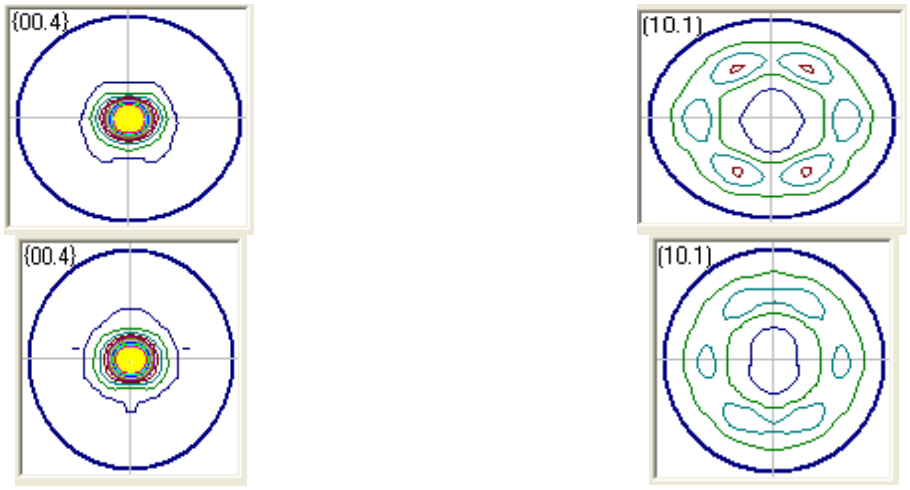
Исследование было проведено на сплаве МА2-1пч системы Mg-Al-Zn-Mn химического состава: Mg – основа, Al – 4,4 %, Zn – 0,9 %, Mn – 0,4 %, подвергнутого двум разным режимам деформации и термообработки. Для второго режима был проведен предварительный РКУП с промежуточными отжигами и с последующей горячей прокаткой, первый режим включал только горячую прокатку.

Текстуру исследовали на рентгеновском текстурдифрактометре ДРОН–7 в $Co_{K\alpha}$–излучении методом «на отражение» с помощью съемки шести неполных полюсных фигур {00.4}, {10.0}, {10.1}, {10.2}, {10.3}, {11.0} с максимальным углом наклона α_{max}=70° и с шагом по углам α и β, равным 5˚. Полные прямые полюсные фигуры и коэффициенты функции распределения ориентировок рассчитывали по измеренным неполным полюсным фигурам статистическим методом гребневых оценок [1].

Для двух схем деформирования из механических испытаний на растяжение и испытаний по Эриксену определяли параметры деформируемости листовых материалов: коэффициент нормальной анизотропии (R) и глубина лунки до образования трещины (h_E).

Данные параметры также рассчитать в рамках модели Тейлора (модели) однородной деформации. Входными параметрами модели были коэффициенты ФРО и отношения критических напряжений сдвига (КНС) для базисного и призматического скольжения и двойникования $\{10\bar{1}2\} < \bar{1}011 >$, основных систем деформации, обеспечивающих формоизменение листов данного сплава при растяжении.

На рисунке 1 приведены полюсные фигуры после одноосного растяжения предварительно деформированного сплава МА2-1пч по схемам 1 (а) и 2 (б).



а б

Рис. 1 - Экспериментальные и полюсные фигуры (00.4) и (10.1) после одноосного растяжения предварительно деформированного сплава МА2-1пч по схемам 1 (а) и 2 (б)

Табл. 1 - Зависимость коэффициента анизотропии от угла в плоскости листа МА2-1пч, полученного двумя различными способами в рамках модели Тейлора.

	2-ая схема					1-ая схема				
Угол, °	0	45	90	$\bar{R}_{pac2.}$	ΔR_2	0	45	90	$\bar{R}_{pac1.}$	ΔR_1
1-ый образец	1.42	1.43	1.45	1.59	0.02	2.12	2.2	2.27	1.83	0.03
Эксперимент	1.57	1.47	1.7			1.43	1.46	1.5		
2-ой образец	1.74	1.76	1.77			1.27	2.04	2.01		

В целом, текстуры похожи, но для схемы деформирования 2 на полюсной фигуре (10.1) заметны дополнительные максимумы, соответствующие ориентировке (0001)[11-20], появление которой обусловлено активизацией призматического скольжения [2]. Это было учтено при расчете параметра R.

В соответствии с приведенными текстурными данными и результатами моделирования текстуры в рамках термоактивационной модели [2] были выбраны отношения значений КНС для базисного и призматического скольжения, и двойникования 1,0:3,3:4,3 для 1-ой схемы и 1,0:1,8:2,45 для 2-ой схемы, соответственно. Ниже приведена таблица 1 с расчетными данными параметра *R* для двух схем в рамках модели Тейлора.

Данные моделирования показали, что для 2-ой схемы среднее величина и анизотропия *R* в плоскости листа имеет меньшее значение чем в 1-ой схеме.

В таблице 2 приведены механические свойства и параметры деформируемости магниевого сплава МА2-1пч. Анализируя таблицу, можно сделать вывод, что параметры пластичности и деформируемости для второй схемы значительно выше чем в первой.

Табл. 2 – Экспериментальные и расчетные параметры деформируемости листов сплава, полученных по 1-ой и 2-ой схемам.

№ схемы	δ, %	$\bar{R}$	$\Delta R_{эксп}$	$\bar{R}_{рас.}$	$\Delta R_{рас}$	h_E, мм
1	11,2	1.84	0.28	1.83	0.03	2,6
2	23,4	1.55	0.08	1.59	0.02	5,4

Повышение пластичности во второй схеме характеризуется активизацией призматической системы скольжения, а также ослаблением остальных систем деформации. Как видно из таблицы, рассчитанные коэффициенты анизотропии по экспериментальным данным и полученные в рамках модели Тейлора имеют хорошее совпадение и лежат в пределах погрешности.

Таким образом, было выявлено влияние предварительного РКУП на параметры деформируемости. Как было показано ранее, РКУП увеличивает эти параметры за счет активации новых систем скольжений, в данном случае призматических. Также были рассчитаны коэффициенты нормальной анизотропии в зависимости от угла в плоскости листа МА2-1пч, полученного двумя способами. Расчетные данные в модели Тейлора хорошо согласуются с экспериментальными величинами.

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

Список литературы:

1. Серебряный В.Н, Куртасов С.Ф., Литвинович М.А. Изучение ошибок ФРО при обращении полюсных фигур с использованием статистического метода гребневых оценок // Заводская лаборатория. – 2007. – Т. 73, № 4. – С. 29–35.

2. Серебряный В.Н, Харькова М.А, Лукьянова Е.А. Текстура, структура, механические свойства и деформируемость прокатанных листов из магниевого сплава Ma2-1пч, предварительно подвергнутых прямому и равноканальному угловому прессованию и отжигу // Металлы, 2018, № 3, С.48-56.

ИСПЫТАНИЯ ПРОВОЛОК ТОНКИХ СЕЧЕНИЙ ИЗ НИКЕЛИДА ТИТАНА TiNi

Карпова Е.С.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, skarpov1998@mail.ru

Широкой областью применения в медицине, технике, обладает сплав никеля и титана, иначе говоря, нитинол или никелид титана. Сплаву присуще такие свойства, как эффект памяти формы и свехупрогость, при повышении температуры деформированное изделие возвращается в исходное состояние, заданное ему при определенной температуре. Нитиноловая спираль (стент) способна восстановить сечение поврежденного сосуда в организме человека.

Впервые усталостные испытания для нитинола провели В.Д. Бюхлер и Ф.В. Вэнг [1]. С помощью них удалось установить, что предел выносливости практически в 4 превышает предел текучести. Сплаву при амплитуде деформации в 10% удается выдерживать 10^3 циклов испытаний. Если сравнивать с металлами с дислокационной пластичностью, то тот же уровень долговечности достигается при амплитудах деформации около 1% [2].

В Новгородском университете были проведены испытания проволочных образцов данного сплава на циклическую долговечность при разных режимах нагружения, а именно, симметричного изгиба и изгиба с кручением. В результате испытаний получены графики зависимости числа циклов от деформации нагружения в логарифмических координатах (рис.1). Выявлено, что циклический изгиб с кручением является наиболее тяжелым режимом нагружения [3].

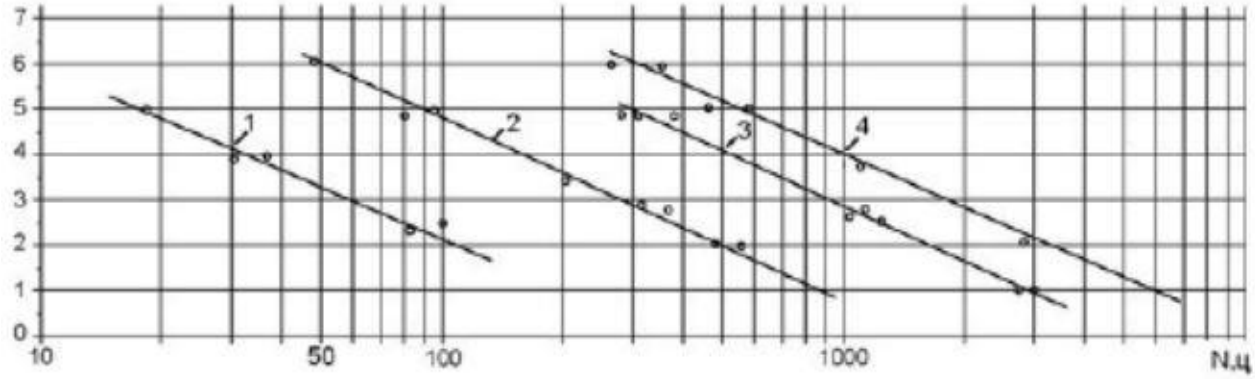


Рис.1. - Кривые механоциклической усталости сплавов никелида титана: 1) TiNiCr – изгиб с кручением; 2) TiNiCr – симметрический изгиб; 3) Ti-50,68ат%Ni – изгиб с кручением; 4) Ti-50,68ат%Ni – симметрический изгиб [3]

Также в ИМЕТ РАН проводились статические испытания никелида титана на универсальной испытательной механической 10 – тонной машине INSTRON 3382. Для статических испытаний были выбраны 50 и 100 кратные проволочные образцы. С помощью статических испытаний были определены предел текучести σт и предел прочности σв [4].

Данный сплав является перспективным для медицины (стенты для расширения сосудов), именно поэтому усталостные испытания проволок тонких сечений важны. В дальнейшем планируется усовершенствование установки, которая разработана в ИМЕТ РАН. В организме человека стенты находятся в определенной среде. Для получения более точных результатов испытаний, необходимо создать условия, близкие к реальным. На данной установке будут испытаны на усталостную прочность нитиноловые проволоки после различных термических обработок.

Выражаю благодарность научным консультантам Просвирнину Д.В. и Колмакову А.Г.

Список литературы:

1. Buehler W.J., Wang F.W. A summary of recent research on the Nitinol alloys and their potential application in ocean engineering // Ocean Engineering. – 1967. – № 1. – pp. 105-120.
2. Ж.М. Бледнова, М.А. Степаненко «Роль сплавов с эффектом памяти формы в современном машиностроении».
3.Вестник Новгородского государственного университета №4(95), М.А.Хусаинов, В.А.Андреев «Циклическая долговечность сплавов никелида титана с эффектом памяти формы».
4. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук Насаткиной Е.О. «Разработка биосовместимых композиционных материалов на базе наноструктурированного никелида титана».

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЖИДКОФАЗНЫХ СИСТЕМ С УЧАСТИЕМ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ МЕРКАПТАНОВ

Кернер А.А.
Россия, ФГБОУ ВО ИГХТУ, arenrek@gmail.com

Металлофталоцианины и их производные являются потенциальными функциональными материалами, они нашли применение во многих областях в качестве полупроводников, газовых сенсоров и материалов для нелинейной оптики, варьируя заместители на периферии магрогетероцикла и центральный метал возможно направленно менять свойства данных соединений. Но одной из самых перспективных областей его использования является катализ [1,2], несмотря на ряд недостатков, таких как сложность отделения катализатора от продуктов реакции, фталоцианины кобальта(II) активно

используются при мягком окислении меркаптанов в дисульфиды в качестве катализатора. Расширение фундаментальных знаний о физико-химических свойствах таких соединений позволит не только судить о возможности применения металофталоцианинов кобальта в качестве катализатора, а также оценивать их каталитические способности и находить наиболее эффективные производные этих соединений.

Целью данной работы являлось сравнение электрохимических свойств растворов фталоцианинов кобальта (II) с разными заместителями (рис.1) при помощи циклической вольтамперометрии [3]. Были получены и сравнены значения потенциала полуволны и отношения катодных и анодных пиков. Исследования проводились в водно-щелочном растворе в термостатируемой ячейке. Из полученных данных был сделан вывод какой из заместителей по периферии фталоцианинового кольца оказывает наиболее благоприятный эффект на каталитические свойства.

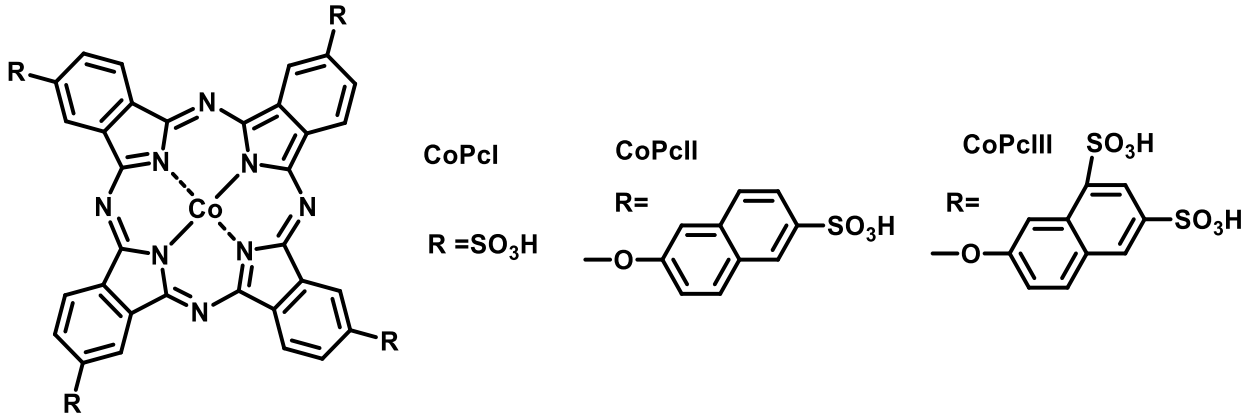


Рис. 1. – Объекты исследования

Работа выполнена под руководством к.х.н., доцента Вашурина А.С. и при финансовой поддержке гранта Президента РФ МК-204.2019.3.

Список литературы:
1. Тарасевич М.Р., Радюшкина К.А., Катализ и электрокатализ металлопорфиринами // Наука, - 1982, С. – 168.
2. Thomas A.L. The phthalocyanines. Research and Application // Boca ration. – 1990. – C. 321.
3. Sakamoto, K., Ohno, E. Electrochemical characterization of soluble cobalt phthalocyanine derivatives // Dyes and Pigments. – 1998. - №4. - P. 291-306.

ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ PbO НА ОКИСЛЕНИЕ МЕДИ

Климашин А.А.

РФ, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, aklimashin@imet.ac.ru

В настоящее время во многих областях промышленности именно металлические (как функциональные, так и конструкционные) материалы остаются предпочтительными, особенно если требуется сочетание свойств, например, теплопроводность, электропроводность и пластичность. Материалы на основе меди занимают лидирующие позиции из-за высочайших значений вышеперечисленных показателей при низкой стоимости, но при использовании таких материалов на воздухе выше 500°C их дополнительно необходимо защищать от окисления. Часто сами сплавы содержат добавки, как искусственно вводимые для изменения свойств, так и трудно удаляемые примеси, одной из которых и является свинец. Металлы не растворяются в меди в твердом состоянии, но свинец располагается на границах зерен, что при нагревании приводит к формированию вырожденной эвтектики. При горячей прокатке это приводит к горячеломкости материала, однако, при холодной обработке примеси свинца не обнаруживаются. При нагревании на воздухе свинец формирует защитную оксидную пленку, но выше температуры плавления свинца (327.5°C), пленка непрерывно растрескивается, что приводит к полному окислению свинца. Выше 600°C наиболее устойчивым оксидом остается оксид свинца (II) PbO. Известно, что в контакте с некоторыми

легкоплавкими оксидами металлов медь подвергается ускоренному окислению, связанному с формированием оксидного расплава в результате плавления эвтектики с оксидами меди, которые неизбежно присутствуют на поверхности металла. Такие расплавы обладают высокой смешанной электрон-ионной проводимостью, что в соответствии с теорией окисления Вагнера приводит к значительному увеличению скорости окисления, которое при этом продолжает протекать в диффузионном режиме. Такое окисление называется катастрофическим. Данное явление угрожает целостности материала при эксплуатации медных сплавов с примесями свинца на воздухе при повышенных температурах.

В связи с вышесказанным катастрофическое окисление меди под влиянием PbO было всесторонне изучено: установлены кинетические закономерности процесса в изотермических условиях, изучен фазовый состав и микроструктура формирующегося оксидного слоя. Было показано, что температура катастрофического окисления (790°C) соответствует температуре плавления эвтектики CuO-PbO. Кинетика окисления подчиняется параболическому закону скорости, что свидетельствует о диффузионном механизме переноса. Рассчитанная константа параболической скорости ($7.2 \cdot 10^{-5}$ кг^{2}м$^{-4}$с$^{-1}$ при исходной удельной массе PbO 0.8 кг·м$^{-2}$) превышает собственную константу окисления чистой меди на два порядка величины в тех же условиях (800°C, воздух). Установлено, что оксидный слой состоит из твердых зерен CuO, окруженных расплавом, состоящим из CuO и PbO. Показано, что оксидный расплав полностью смачивает поверхность меди. Предложен диффузионный механизм процесса катастрофического окисления, схематическое изображение которого представлено на Рис. 1. Проведенное аналитическое сравнение кинетических данных известных систем «медь-оксид» (Таблица 1), в которых было обнаружено катастрофическое окисление меди, показало сопоставимый рост константы скорости окисления.

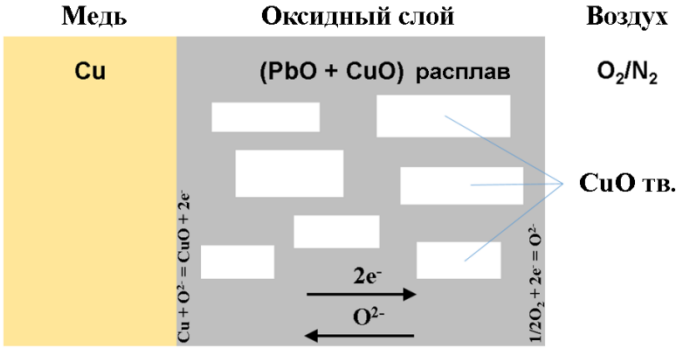


Рис. 1. - Механизм катастрофического окисления меди под влиянием PbO.

Табл. 1. - Константа параболической скорости (k_p) окисления меди под влиянием различных оксидов при 800 °C.

Система	Удельная масса оксида [кг·м$^{-2}$]	Молярная масса оксида [кг·моль$^{-1}$]	$T_{пл}$ оксида [°C]	Температура катастрофического окисления [°C]	Константа параболической скорости [кг^{2}м$^{-4}$с$^{-1}$]
Cu	-	-	-	-	$5.0 \cdot 10^{-7}$
Cu-V_2O_5	0.2	0.182	670	560	$4.1 \cdot 10^{-5}$
Cu-MoO_3	0.9	0.144	795	480	$1.0 \cdot 10^{-4}$
Cu-Bi_2O_3	0.8	0.466	817	770	$2.1 \cdot 10^{-4}$
Cu-PbO	0.8	0.223	886	790	$7.2 \cdot 10^{-5}$

Автор выражает благодарность д.ф.-м.н. В.В. Белоусову.
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 18-33-00737 мол_а.

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТЕКЛОВАНИЯ ПЕРЕОХЛАЖДЕННОГО РАСПЛАВА Zr-Nb

Клявинек С.С.
Россия, Объединённый институт высоких температур РАН, РФ. klyavinekss@gmail.com

Аморфные соединения сегодня широко распространены в практическом использовании. В этой работе исследуется сплав Zr-Nb, поскольку он используется для изготовления корпусов ТВЭЛов, а также в имплантологии (он имеет хорошие корозийные свойства и подходящий модуль Юнга). По этой причине определение условий получения аморфного Zr-Nb является практически важной задачей.

Основным методом моделирования стеклования в моей работе был метод молекулярной динамики или МД. В моей работе использовались 2 типа потенциалов - потенциал погруженного атома или EAM и потенциал погруженного атома с угловой зависимостью или потенциал ADF. Расчеты проводились в условиях постоянного давления для кубической вычислительной ячейки в NVE - ансамбле, для диапазона процентного содержания Nb от 10 до 90 процентов и скоростей охлаждения от 0,5 до 11 на 10 ^ 12 K / c. Все расчеты выполнены с использованием пакета LAMMPS. Для устранения поверхностных эффектов использовались периодические граничные условия. Важным методом анализа в моей работе является построение многогранников Вороного - множества точек, наиболее близких к этому атому. Также в работе для анализа используются парно-корреляционные функции (или ПКФ) и анализ общих соседей.

В ходе моделирования было установлено, что при переходе в аморфную фазу температурная зависимость числа икосаэдрических кластеров изменяется. Такой скачок наблюдается только для кластеров этого типа.Также было определено, что расщепление второго пика ПКФ наблюдается только для Nb. Это не наблюдается для циркония и для общего ПКФ. Это связано с тем, что только ниобий образует икосаэдрические кластеры (а расщепление второго пика появляется за счет цепочек таких кластеров). Образование икосаэдрических кластеров только ниобием объясняется относительным размером атомов. Число соседей также было проверено с помощью многогранников Вороного; связь с размером атомов была подтверждена. Также определяли температуры стеклования в зависимости от скорости охлаждения, строили график предельных скоростей охлаждения в зависимости от процентного содержания ниобия. Температуру охлаждения определяли двумя методами - с использованием критерия Вендта-Абрахама и изменением температурной зависимости коэффициента диффузии.

Выражение благодарности:
Научный руководитель - Колотова Лада Николаевна.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЗАИМНЫХ РАЗОРИЕНТИРОВОК ИЗ ДАННЫХ EBSD-АНАЛИЗА И ИЗ ДАННЫХ ТЕКСТУРНОГО АНАЛИЗА

Колянова А.С.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, sasha-kolianova@yandex.ru

Границы зерен являются самыми продолжительными, но вместе с тем наименее изученными кристаллическими дефектами. Поликристаллы представляют собой набор зерен, имеющих одинаковые физические и химические свойства, но различающихся по размеру и форме. Однако, эти зерна окружены границами, которые существенно различаются по структуре и свойствам. Существенной особенностью границ зерен является сильная зависимость их свойств от кристаллографии, прежде всего, от разориентации между соседними зернами [1]. Поэтому является актуальной разработка методов исследования материалов, дающих информацию о границах зерен.

Цель настоящей работы – получить аналитическим методом функцию взаимных разворотов (ФВР) из функции распределения ориентации (ФРО) и сравнить ее с ФВР, полученной из данных EBSD-анализа.

Несомненно, EBSD-анализ является наиболее предпочтительным методом для исследования границ зерен, поскольку он позволяет получить сведения о реальной микроструктуре материала, в частности об ориентации отдельных зерен, их размерах и форме, состоянии деформации, а также непосредственно граничном характере зерна [2]. ФВР можно получить непосредственно из программного обеспечения EBSD-установки, однако в данной работе для получения ФВР использовался метод, описанный в работе [3].

Основу метода составляет следующее определение разориентации двух зерен A и B [4]:

$$\Delta \boldsymbol{g} = \boldsymbol{g}_A \cdot \boldsymbol{g}_B^{-1} = \boldsymbol{g}_A \cdot \boldsymbol{g}_B^T \qquad (1)$$

где $\Delta \boldsymbol{g}$ – матрица разориентации, $\boldsymbol{g}_A$ и $\boldsymbol{g}_B$ – ортогональные ориентационные матрицы.

Исследование проводилось на кубическом материале, рассматривались три образца в различных состояниях:

в образце №1 преобладает структура рекристаллизации, но также присутствует структура деформации и некоторое количество субзерен, такое состояние можно охарактеризовать как частично рекристаллизованное;

в образце №2 также преобладает структура рекристаллизации, присутствуют субзерна и отсутствует структура деформации, такое состояние можно охарактеризовать как полностью рекристаллизованное;

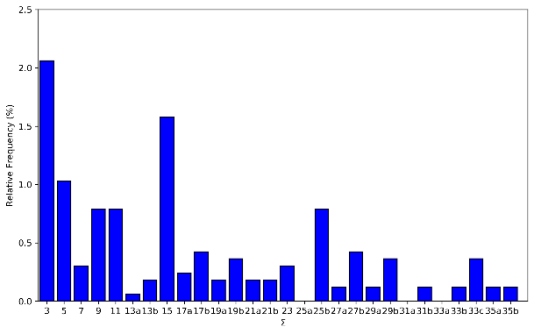
в образце №3 преобладает субзёренная структура при практически полном отсутствии деформированных и рекристаллизованных зерен, такое состояние можно охарактеризовать как полигонизованное.

При обработке данных EBSD-анализа рассматривалась взаимная ориентация только соседних зерен, повторяющиеся пары зерен исключались из рассмотрения. Из данных EBSD анализа была построена функция распределения ориентации, то есть таким образом смоделирован результат рентгеновского текстурного анализа ввиду отсутствия возможности проведения реального анализа. Полученная ФРО также обрабатывалась по методу, описанному в работе [3], точки для обработки выбирались на преимущественных ориентировках, при этом число точек на изолиниях обратно пропорционально уровню линии.

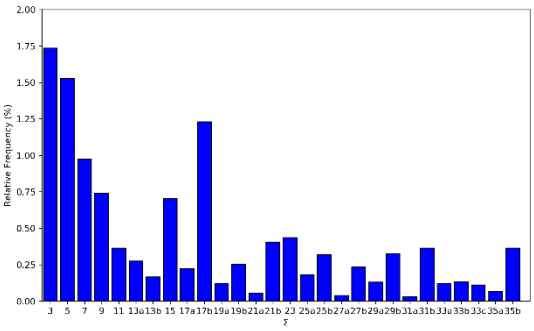
Табл. 1 – Доля специальных границ для различных состояний и методов обработки

Образец	Обработка данных EBSD-анализа	Анализ преимущественных ориентировок
1	11.34 %	11.62 %
2	13.87 %	12.43 %
3	13.56 %	6.65 %

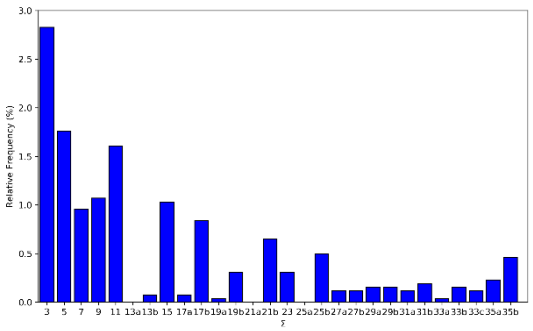
Из таблицы 1 видно, что общая тенденция изменения доли специальных границ сохраняется, однако для третьего образца наблюдается большое расхождение в результатах.



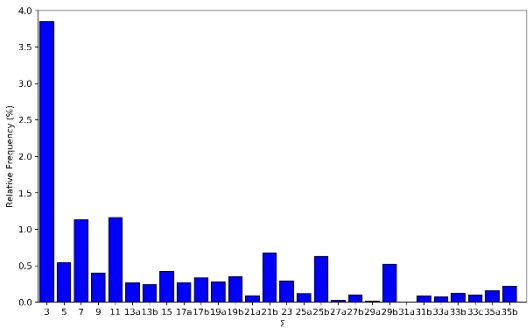
а



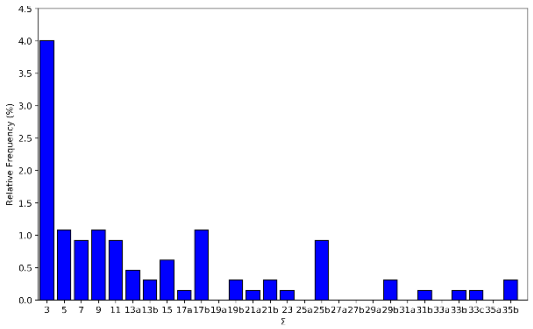
г



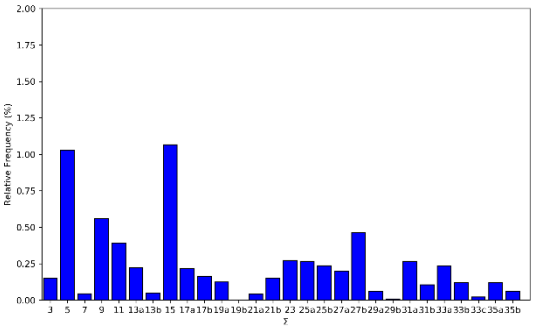
б



д



в



е

а, б, в – результаты обработки EBSD данных, г, д, е – результаты анализа преимущественных ориентировок для первого, второго и третьего образцов соответственно

Рис. 1 – Относительной частоты специальных границ в процентах от общего числа границ

ФВР получена в виде набора точек в пространстве угол-ось, так как в таком случае возможно определить долю точек, попавших в область РСУ. На основании полученных данных вычислена общая доля специальных границ для различных состояний и методов обработки (таблица 1) и построены графики относительной частоты специальных границ в процентах от общего числа границ (рисунок 1).

Во всех случаях выявлено преобладание границ общего типа, для образцов 1 и 2 в оба метода показывают наличие решеток совладения Σ3, однако анализ преимущественных ориентировок для этих образцов искажает данные о других специальных границах. В случае образца 3 наблюдается плохое совпадение результатов, возможно связанное с его субзёренной структурой.

Автор выражает благодарность сотруднику НИТУ «МИСиС» к.т.н. Чеверикину В.В. за предоставленные данные EBSD-анализа и в.н.с. лаборатории кристаллоструктурных исследований ИМЕТ РАН к.ф.-м.н. Серебряному В.Н. за постоянное внимание к результатам работы и полезные замечания.

Список литературы:

1. Gunter Gottstein. Grain Boundary Migration in Metals: Thermodynamics, Kinetics, Applications / Gunter Gottstein, Lasar S. Shvindlerman, CRC Press, 1999. – 408 p.
2. Scott D. Sitzman. Introduction to EBSD analysis of micro- to nanoscale microstructures in metals and ceramics. Proc. SPIE, 2004, Vol. 5392, Testing, Reliability, and Application of Micro- and Nano-Material Systems II, pp. 78-90.
3. Колянова А.С. Функция взаимных разориентировок для кристаллов кубической сингонии / Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2019, Т. 85, № 5, с. 28-32
4. U. F. Kocks. Texture and Anisotropy: Preferred Orientations in Polycrystals and Their Effect on Materials Properties / U. F. Kocks, C. N. Tomé, H.-R. Wenk, Armand J. Beaudoin, Cambridge University Press, 2000 – 676 p.

СПОСОБ ИЗУЧЕНИЯ ОСТАТОЧНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ ПЕРВОГО РОДА В КОМПОЗИТАХ, ПОЛУЧЕННЫХ СВАРКОЙ ВЗРЫВОМ

Королев М.П.

Россия, Волгоградский государственный технический университет, mihakorolew@mail.ru

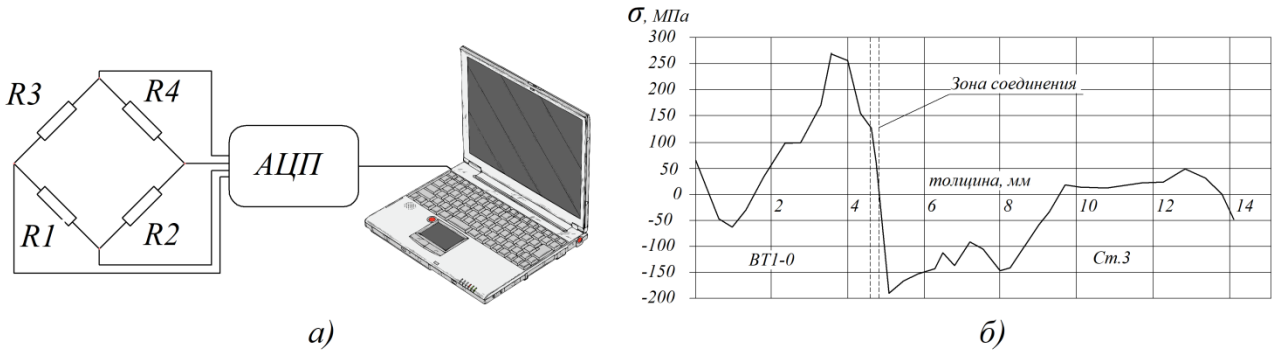
Величина и распределение остаточных напряжений в композитах, полученных сваркой взрывом, это один из факторов, влияющих на качество и работоспособность соединений. Так, напряжения, возникающие при сварке, в сумме с напряжениями рабочей нагрузки, могут снижать статическую и усталостную прочность, коррозионную стойкость, устойчивость и долговечность сварных конструкций [1]. Термическая и механическая обработка композитов, находящихся под действием остаточных напряжений, сопровождаются перераспределением остаточных напряжений по объему композита, что в свою очередь может привести к пластической деформации и изменению геометрической формы композита.

Изучение остаточных напряжений первого рода в композитах, полученных сваркой взрывом, имеет ряд особенностей. В частности, максимальные значения напряжений существуют вблизи зоны соединения, измерение которых для композиций большой толщины весьма затруднено. В связи с этим

для изучения остаточных напряжений в сваренных взрывом композитах, наиболее предпочтительным является способ, основанный на последовательном срезании тонких слоев металла с поверхности образца, и измерении деформаций после удаления каждого слоя. Выбранный способ обеспечивает высокую точность измерений и применим для любой толщины композита.

Образец представляет собой биметаллический стержень прямоугольного сечения, длиной 200 и шириной 20 мм. Срезание слоев осуществляется методом строжки при минимальной поперечной подаче и скорости резания не более 17 ходов/мин. За один проход удаляется не более 0,5 мм, что позволяет свести к минимуму внесение дополнительных напряжений в процессе резания. Обработка производится до толщины 6 мм, для получения полной эпюры используется второй образец, который обрабатывается с другой стороны. Измерение деформации образца производится при помощи тензорезисторов (база 20 мм, сопротивление 200 Ом), наклеенных на противоположную поверхность и соединенных по мостовой схеме (рис. 1, а). Датчики R1 и R3 наклеиваются на исследуемый образец, а уравновешивающие их R2 и R4 наклеиваются на отдельный, не подвергаемый обработке образец из того же материала. При этом регистрируется напряжение разбалансировки моста, обусловленное изменением сопротивления тензорезисторов, связанного с деформацией через коэффициент тензочувствительности. Регистрация показаний производится посредством подключения измерительной схемы к компьютеру через аналогово-цифровой преобразователь.

Для расчета напряжений используется методика из работы [2], основанная на принципе обратных напряжений, согласно которому удаление элементарного слоя, содержащего остаточные напряжения, равносильно приложению к оставшейся части образца усилия, под действием которого в крайнем нижнем слое возникнут деформации.



а) *б)*

Рис. 1. а) – измерительная схема; б) – эпюра остаточных напряжений в соединении ВТ1-0 и Ст3.

В заключении автор считает своим долгом выразить благодарность академику РАН В.И. Лысаку, д.т.н., профессору С. В. Кузьмину и доц. Е. В. Кузьмину за обсуждение и ценные советы.

Список литература:

1. Трыков Ю.П., Покатаев Е.П., Шморгун В.Г., Храпов А.А. Остаточные напряжения в слоистых композитах / М.: Металлургиздат. 2010. 240 с.
2. Зорькин Е. Ф. Труды ЛПИ. 1967. № 299. С. 44-49.

ОЦЕНКА ПОВРЕЖДЕННОСТИ МЕТОДОМ ИЗМЕРЕНИЯ АКУСТИЧЕСКИХ И МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МАТЕРИАЛА

Левина А.В.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, booobaf@gmail.com

Любые конструкционные материалы без исключения подвержены образованию дефектов в процессе нагрузки, которые необходимо регистрировать для прогнозирования дальнейшей работы материала, однако в силу неоднозначности природы дефектов, диагностика должна производиться путем комбинации методов. Одной из эффективных комбинаций является сочетание методов оценки микротвердости и затухания ультразвука.

Измерение коэффициента акустического затухания продольных ультразвуковых волн широко применяется при оценке поврежденности материалов [1, 2]. Известно, что с возрастанием количества дефектов коэффициент затухания возрастает [3, 4]. Метод измерения микротвердости также активно

применяется на практике, но вместо анализа непосредственных значений микротвердости предлагается оценивать параметры индентирования [5, 6], а также параметры, полученные при статистической обработке [7, 8].

Целью настоящей работы было исследование взаимосвязи механических и акустических характеристик с локальной поврежденностью конструкционной стали 20. Характеристиками поврежденности являются относительное сужение образца и локальное удлинение зерен.

Измерение этих характеристик было выполнено в десяти областях плоского образца из стали 20 на различном расстоянии от поверхности излома, испытанного на растяжение до разрушения. Коэффициент затухания α ультразвуковых продольных волн был оценен в диапазоне частот 2,25—20 МГц с помощью дефектоскопа ЕРОСН 4. Микротвердость была измерена на полуавтоматическом микротвердомере Wolpert 402MVD при нагрузке 1Н. В каждой локальной зоне производили сто измерений микротвердости с последующим построением кумулятивных распределений. Микроструктура стали была исследована с помощью оптического микроскопа Neophot 32, снабженного цифровой камерой, и программы для обработки изображений.

При оценке коэффициента затухания ультразвуковых волн α было установлено, что значительное изменение данный параметр претерпевает при частоте f=20МГц.

На основе полученных значений микротвердости были построены кумулятивные распределения двух видов. Первый способ предполагает построение функций вида:

$$P = \frac{a}{1+e^{-\beta(HV-x_c)}} \qquad (1)$$

,где a и x_c – постоянные, β – угловой коэффициент распределения.

Второй способ заключается в построении квантиль-функции, то есть, кумулятивное распределение было построено в координатах HV-P, обратных обычно используемым [9]. Полученные распределения описываются экспоненциальной зависимостью:

$$HV = A \cdot e^{\gamma P} \qquad (2)$$

,где A – постоянная, γ – коэффициент показателя экспоненциальной функции.

С увеличением относительного сужения образца Ψ* угловые показатели β и γ (Соотн. 1, 2) претерпевают изменение – β снижается, а γ возрастает, что свидетельствует об увеличении микротвердости вследствие упрочнения материала.

Микроструктурные изменения образца после разрушения позволили получить зависимость параметра локального удлинения зерен ξ, то есть, отношения осевых размеров зерна, от относительного сужения Ψ*.

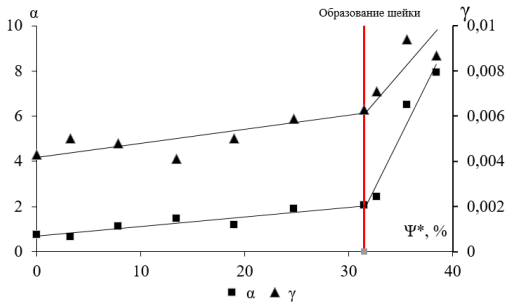


Рис. 1 - (а). Изменение коэффициента акустического затухания α и углового экспоненциального показателя γ от относительного сужения образца Ψ*, %

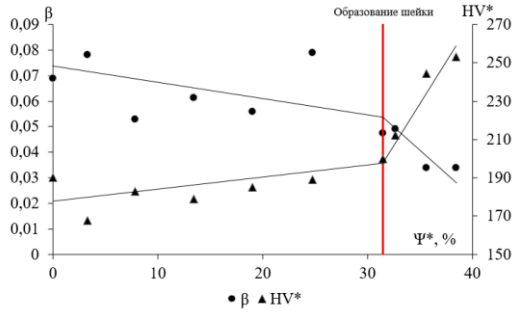
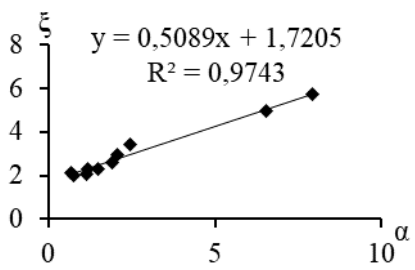
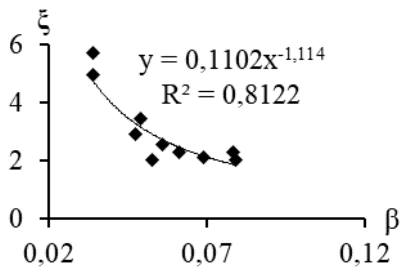


Рис. 1 - (б). Изменение углового показателя β и среднего значения микротвердости HV* от относительного сужения образца Ψ*, %





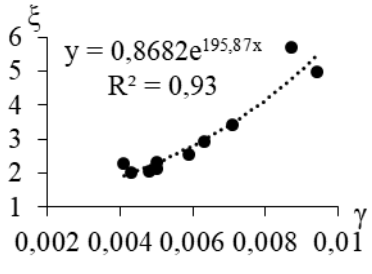


Рис. 2 - (а). Зависимость локального удлинения зерен ξ от коэффициента затухания ультразвуковых волн α

Рис. 2 - (б). Зависимость локального удлинения зерен ξ от углового параметра кумулятивных распределений микротвердости β

Рис. 2 - (в). Зависимость локального удлинения зерен ξ от углового экспоненциального параметра кумулятивных распределений микротвердости γ

На основе полученных экспериментальных данных были построены зависимости изменения локальных характеристик поврежденности – относительного сужения Ψ* и локального удлинения зерен ξ от акустического параметра, коэффициента акустического затухания α, и механических параметров, среднего значения микротвердости и угловых показателей кумулятивных распределений микротвердости (рис. 1(а, б), рис. 2 (а-в)). Были предложены новые подходы к оценке упрочнения материала методом построения кумулятивных распределений и применения угловых показателей как значимых параметров в оценке поврежденности материала.

Автор выражает благодарность д. т. н. проф. Л.Р. Ботвиной и к. т. н. В.П. Левину за руководство и помощь в проведении исследования.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда, проект № 19-19-00674.

Список литература

1. Alvarez-Arenas T. G., de Sarabia E. R. F., Gallego-Juárez J. A. Ultrasonic evaluation of creep damage in steel //Ultrasonics. – 1993. – Т. 31. – №. 3. – С. 155-159.
2. Неразрушающий контроль.Т.3. Справочник: в 7 т. под общей ред. В.В. Клюева. Т.3 Ультразвуковой контроль/ И.Н. Ермолов, Ю.В. Ланге.- Машиностроение, 2004. – 864 с.,
3. Рохлин Л. Л. Акустические свойства легких сплавов. – Наука, 1974.
4. Б.Чик, У. Эльбаум, Р. Труэлл. Ультразвуковые методы в физике твердого тела. М.Мир.1972,..
5. Le M. Q. Material characterization by instrumented spherical indentation //Mechanics of Materials. – 2012. – Т. 46. – С. 42-56.
6. Pham T. H., Phan Q. M., Kim S. E. Identification of the plastic properties of structural steel using spherical indentation //Materials Science and Engineering: A. – 2018. – Т. 711. – С. 44-61.
7. Романов А.Н. Филимонова Н.И. Структурная и деформационная неоднородность конструкционных материалов и рассредоточенное трещинообразование при циклическом нагружении// Сборник статей по материалам Первой международной конференции «Деформация и разрушение материалов», – 2006, Т. 1. – с. 32-35.
8. Лебедев А. А. и др. Оценка состояния металла труб после длительной эксплуатации в системе магистральных газопроводов //Автоматическая сварка. – 2003.
9. Ботвина Л. Р., Демина Ю. А. О связи параметров статистических распределений циклической долговечности и динамической трещиностойкости с механизмами разрушения //Доклады Академии наук. – Федеральное государственное унитарное предприятие Академический научно-издательский, производственно-полиграфический и книгораспространительский центр Наука, 2010. – Т. 431. – №. 4. – С. 475-478.

РАСЧЕТ ТЕПЛОЕМКОСТИ НАНОЧАСТИЦ Al, Au, Cu и Ni

Маркидонов А.В.

РФ, Филиал КузГТУ в г. Новокузнецке, markidonov_artem@mail.ru

Теплоемкость является важной теплофизической характеристикой для моделируемой системы частиц. Известно, что она зависит от динамики решетки, которая в случае рассмотрения нанообъекта претерпевает значительные изменения, обусловленные большой величиной отношения поверхности объекта к его объему. В данном случае проявляется доминирование поверхностных эффектов, оказывающих влияние на структурные и термодинамические свойства наночастиц. Основной причиной изменения термодинамических характеристик нанообъектов, по сравнению с объемным образцом, является изменение фононного спектра [1].

Методом молекулярной динамики с использованием потенциала, рассчитанного в рамках метода погруженного атома, был проведен расчет теплоемкости наночастиц *C* в рамках построенных моделей.

Учитывая, что для твердого тела теплоемкость практически не зависит от давления, и, следовательно, изобарные и изохорные теплоемкости равны, то для ее расчета можно воспользоваться формулой

$$C = \frac{dH}{dT}, \qquad (1)$$

где H – энтальпия.

Модель наночастиц строилась следующим образом. В прямоугольной системе координат задавался размер расчетной ячейки, имеющей форму параллелепипеда, в трех взаимно ортогональных кристаллографических направлениях, совпадающих с координатными осями. Затем формировалась элементарная ячейка, расположение частиц в которой соответствовало ГЦК решетке, и путем трансляция данными ячейками заполнялся весь заданный объем. Так как предполагалось проведение исследования на моделях кристаллитов Al, Au, Cu и Ni, то параметр решетки задавался в зависимости от выбранного металла. Бесконечная протяженность расчетной ячейки моделировалась путем использования периодических граничных условий вдоль всех трех осей. Далее в расчетной ячейки выделялась сфера определенного радиуса, центр которой совмещался с узлом в центре ячейки, и удалялись все атомы, не принадлежащие данной сфере. В дальнейшем с помощью метода молекулярной динамики осуществлялась релаксация системы, путем выполнения вычислительных итераций с многократным обнулением скоростей атомов, в результате чего достигался локальный энергетический минимум, и полученная подобным образом структура использовалась для дальнейших экспериментов.

Для определения теплоемкости моделируя изотермо-изобарический ансамбль NPT был произведен расчет энтальпии наночастиц четырех ГЦК-металлов различного радиуса R, задаваемого в единицах параметра решетки a_0 (чтобы частицы имели равное число атомов), и построена ее температурная зависимость $H(T)$. Полученная зависимость имеет скачок, обусловленный фазовым переходом (см. рис. 1).

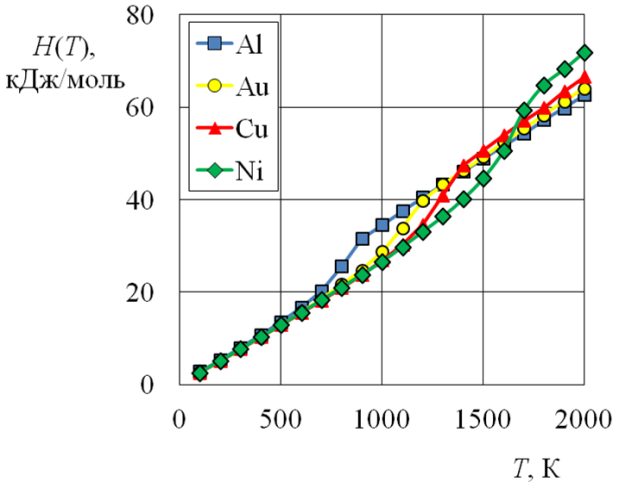


Рис.1. – Температурная зависимость энтальпии наночастиц различных ГЦК-металлов, имеющих радиус $R = 6 \cdot a_0$

Нужно отметить, что температура τ, при которой осуществлялось плавление наночастицы, была значительна ниже $T_{пл}$ объемных образцов. Так как температурная зависимость строилась с шагом 100 К, то τ нельзя считать равной истинной температуре плавления наночастиц, но подобная задача в данном разделе и не ставилась.

Далее осуществлялась аппроксимация зависимости $H(T)$, соответствующая твердой фазе, полиномом вида $H(T) = a + b \cdot T + c \cdot T^2 + d \cdot T^3$ (в соответствии с рекомендациями в [2]), и путем дифференцирования определялась температурная зависимость $C_P(T)$. После этого вычислялось значение полученной функции в точке τ. Результаты вычислений представлены в таблице 1.

Табл.1. – Термодинамические характеристики наночастиц Al, Au, Cu и Ni, полученные путем моделирования, и их справочные значения для объемных образцов

Металл	R, a_0	Моделирование			Справочные значения [2, 3]			
		τ, K	H_τ, кДж/моль	C_P ($T = \tau$), Дж/(моль·К)	$T_{пл}$, К	$H_{пл}$, кДж/моль	C_P ($T = \tau$), Дж/(моль·К)	C_P ($T = T_{пл}$), Дж/(моль·К)
Al	4	700	20.17	32.59	933	18.34	29.41	33.88
	5		20.57	32.24				
	6		20.24	31.47				
Au	4	1000	30.00	38.95	1336	29.14	28.58	33.39
	5		29.64	38.02				
	6		28.79	35.41				
Cu	4	1100	30.91	35.47	1356	28.93	29.55	33.43
	5		30.74	37.27				
	6		30.25	34.61				
Ni	4	1400	41.21	39.55	1726	42.37	35.74	36.68
	5		40.43	37.56				
	6		40.11	36.80				

Как следует из приведенной выше таблицы, значения теплоемкости наночастиц превышают справочные значения, приведенные для макрообъектов. Кроме того, наблюдается рост теплоемкости по мере уменьшения радиуса наночастицы, и, как следствие, увеличения доли поверхностных атомов. Полученные результаты не противоречат работам сторонних исследователей [4-6].

Нужно отметить, что расчеты теплоемкости макрообъектов, выполненные с помощью того же потенциала, дали результаты, вполне соответствующие справочным данным.

Список литературы:

1. Гафнер Ю.Я., Гафнер С.Л., Замулин И.С., Редель Л.В., Самсонов В.М. Возможные механизмы роста теплоемкости в наноструктурированных металлах // Физика твердого тела. – 2013. – Т.55. –Вып.10. – С.2026-2032.
2. Зайцев И.Д., Зозуля А.Ф., Асеев Г.Г. Машинный расчет физико-химических параметров неорганических веществ. – Москва: Химия, 1983. – 256 с.
3. Зиновьев В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах: справочник. – Москва: Металлургия, 1989. – 384 с.
4. Лихачев В.Н., Астахова Т.Ю., Виноградов Г.А., Алымов М.И. Аномальная теплоемкость наночастиц // Химическая физика. – 2007. – Т.26. – №1. – С.89-93.
5. Соколов Д.Н., Сдобняков Н.Ю., Комаров П.В., Мясниченко В.С. О размерной зависимости теплоемкости наночастиц кобальта // Фазовые переходы, межфазные границы и наноматериалы. –2016. – №1. – С.22-25.
6. Самсонов В.М. Термодинамический подход к загадке теплоемкости наноструктурированных материалов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2011. Вып.3. С.200-205.

ПЛАЗМОН-ИНИЦИИРУЕМАЯ МОДИФИКАЦИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК ЗОЛОТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИОДОНИЕВЫХ СОЛЕЙ

Милютина Е.В. [1,2]

[1]Чешская Республика, Кафедра инженерии твердого тела, Химико-технологический университет, Прага 166 28, [2]Россия, Исследовательская школа химических и биомедицинских технологий, Томский политехнический университет, e-mail: elen.milyutina@gmail.com

История химии показывает, что возможность проведения химических превращений всегда получает мощный стимул после открытия нового метода для подачи внешней энергии в систему (например, развитие фото-, микроволновых или ультразвуковых контролируемых реакций). За последние несколько лет появилась еще одна возможность инициировать химическое превращение с помощью плазмоники. Плазмоника представляет собой уникальный способ сосредоточить световую энергию в чрезвычайно малом пространстве, что открывает множество новых возможностей. В этой работе мы предлагаем новый метод расщепления связи C-I в симметричных и асимметричных солях йодония (ИС) с помощью энергии плазмона для ковалентной модификации поверхности органическими радикалами. Это стало возможным, благодаря возбуждению поверхностных плазмонов с помощью лазерного источника света на поверхности оптического волокна покрытого тонким слоем золота. При этом длина волны лазера соответствовала плазмонной полосе поглощения материала. Кинетические закономерности процесса изучались с использованием смещения положения полосы поверхностного плазмонного резонанса во время прохождения лазерного излучения. Прививка

органических радикалов, образованных из симметричных и ассиметричных солей иодония, была доказана с использованием методов SERS, SEM-EDX и XPS. Разработанный метод является одним из наиболее эффективных для модификации поверхности и имеет много преимуществ с точки зрения сохранения материала и энергии.

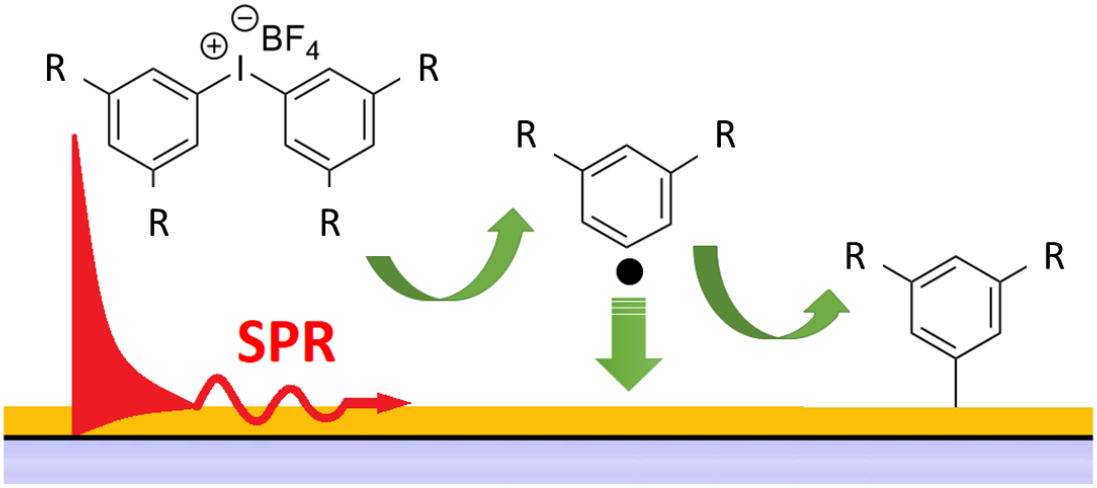


Рис. 1 - Схема прививки ИС с помощью плазмона.

Благодарю за научное руководство Постникова Павла Сергеевича и за консультацию Гусельникову Ольгу Андреевну. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 19-43-703002).

Список литературы:

1. Yoshimura A., Zhdankin V. V. Advances in Synthetic Applications of Hypervalent Iodine Compounds // Chem. Rev. - 2016. – №. 116. – С. 3328-3435.
2. Merritt E. A., Olofsson B. Diaryliodonium Salts: A Journey from Obscurity to Fame // Angew. Chem. – 2009. - №. 48. – С. 9052-9070.
3. Dirk S. M., Pylypenko S., Howell S. W., Fulghum J. E., Wheeler D. R. Potential-directed assembly of aryl iodonium salts onto silicon 100 hydride terminatedand platinum surfaces // Langmuir – 2005. - №. 21. – С. 10899-10901.
4. Gearba R. I., Mueller K. M., Veneman A. P., Holliday B. J., Chan C. K., Stevenson K. J. Atom-scale covalent electrochemical modification of single-layer graphene on SiC substrates by diaryliodonium salts // J. Electroanal. Chem. – 2015. – №. 753. – С. 9-15.
5. He M., Swager T. M. Covalent Functionalization of Carbon Nanomaterials with Iodonium Salts // Chem. Mater. – 2016. - №. 28. -С. 8542-8549.
6. Miliutina E., Guselnikova O., Bainova P., Kalachyova Y., Elashnikov R., Yusubov M.S., Zhdankin V.V., Postnikov P., Švorčík V., Lyutakov O., Plasmon-Assisted Activation and Grafting by Iodonium Salt: Functionalization of Optical Fiber Surface // Advanced Materials Interfaces. – 2018. - №. 1800725.

АНАЛИЗ СТРУКТУРНОГО СТРОЕНИЯ АЛМАЗОВ ДЛЯ СИНТЕЗА CVD АЛМАЗНЫХ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧСКИХ ПЛЕНОК В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕРМООБРАБОТКИ

Овчинникова М.С.

Россия, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», e-mail.: ovchmaria@mail.ru

Ввиду сложности синтеза макроскопической фазы алмаза и относительно низких скоростей осаждения (для поликристаллического алмаза обычно ~1-10 мкм/час), его выгодно использовать в форме тонких микро- и нанокристаллических пленок толщиной в несколько микрометров и менее. Важной задачей является получение сплошных равномерных пленок минимальной толщины. Самые распространенные, микрокристаллические алмазные пленки имеют колончатую структуру с

поперечным размером зерна от единиц до сотен микрон в зависимости от толщины пленки. Особенность нанокристаллических алмазных пленок заключается в размерах зерен в десятки – сотни нанометров. Следствием является значительно меньшая шероховатость поверхности нано- пленок, чем у микрокристаллического алмаза той же толщины, что, в свою очередь, может быть предпочтительным для применений в оптике и трибологии.

Методом синтеза алмаза из газовой фазы (CVD-процесс) возможно выращивание алмазных пленок и пластин толщиной от долей микрометра до нескольких миллиметров и размером зерна от 5-10 нм до нескольких сотен мкм на подложках из различных материалов. Для стимуляции роста алмаза на поверхности подложки размещают алмазные частицы-зародыши.

Анализ типоморфных особенностей алмазов обычно проводится с выявлением их морфологических и физических характеристик, индивидуализирующих как отдельные кристаллы, так и коллекции из различных источников. Обоснование выбора методики базируется на нескольких принципах, основным из которых является принцип неразрушающего воздействия при исследовании кристаллов. Важно, чтобы выбранная методика исследования не влияла на объект исследования, не разрушала его, не изменяла его состав, структуру или отдельные свойства, а также, не требовала для его проведения сложной подготовки. Методы оптической спектроскопии (ИК-спектроскопия) позволяют проводить исследования без разрушения образца. К тому же преимуществом данной является возможность получать количественные результаты. Поэтому часто в качестве основного метода выбирают метод ИК-спектроскопии, позволяющий определять концентрации дефектов в структуре алмаза.

В работе исследовалась алмазные образцы в зависимости от термообработки с целью выявления изменения в кристаллической решетке и расчета концентрации дефектов. Основы определения концентраций дефектов в алмазах по спектрам поглощения в ИК-диапазоне базируются на факте стабильности формы полос поглощения, индуцируемых основными дефектами, установленном экспериментально. Общий контур спектра поглощения алмазов в однофононной области представляет суперпозицию спектров, индуцируемых отдельными дефектами.

Таким образом, методика ИК-спектроскопии является простым, экспрессным методом с высокой воспроизводимостью. Методика обработки спектра достаточно проста и соответственно объективна, а высокая локальность метода по результатам исследования разных частей кристалла позволяют определять результат термической обработки кристаллов.

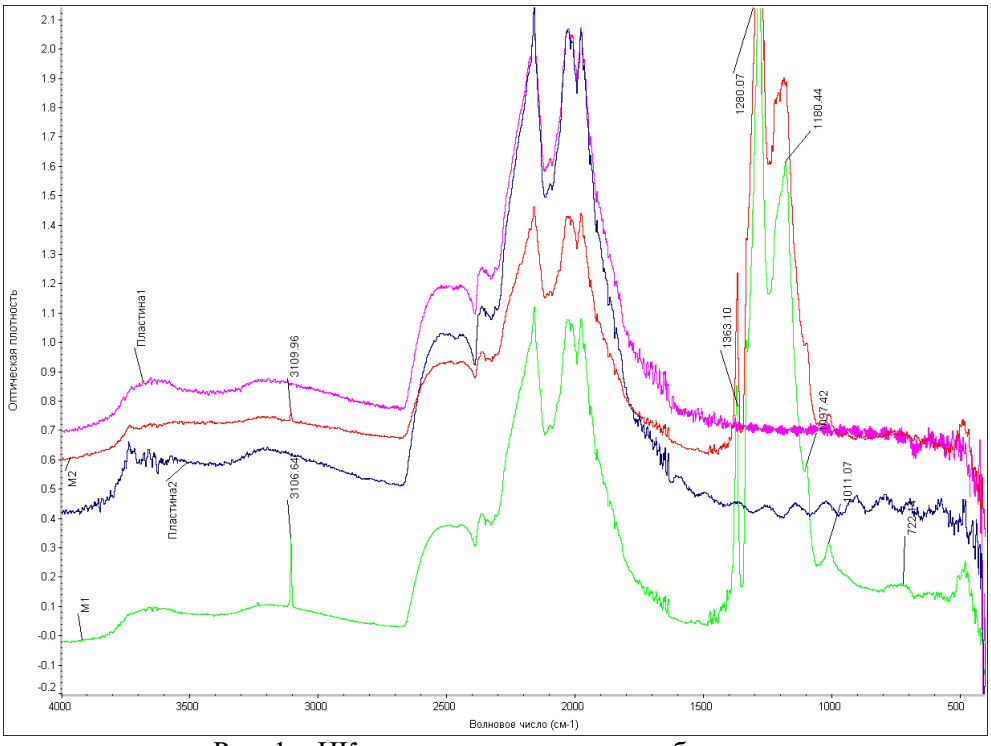


Рис. 1 – ИК-спектры для алмазных образцов:
М1 – природный алмаз; М2 – природный алмаз термообработанный; Пластина1 – алмазная пластинка 1; Пластина 2 – алмазная пластинка 2

По итогам работы сделаны выводы о влиянии термообработки на алмаз, изменении в кристаллической структуре, проведен дефектный анализ.

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 и аппаратуры для получения сверхчистых монокристаллов алмаза CVD методом и процессов их легирования для использования в фотонике и в микроэлектронике в виде высокотемпературных полупроводников» в рамках Соглашения о предоставлении Субсидии № 075-02-2018-210 от 26 ноября 2018 г. (Уникальный идентификатор соглашения RFMEFI57818X0266) при финансовой поддержке прикладных научных исследований Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

Выражение благодарности: Полушин Н.И., Лаптев А.И., Кириченко А.Н.

АНАЛИЗ МОДЕЛЕЙ ЗЕРНОГРАНИЧНОЙ ДИФФУЗИИ АЗОТА В МНОГОСЛОЙНЫХ МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА

Поликевич К.Б.

Россия, Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, polikevich94@mail.ru

Теория и практика диффузионных процессов насыщения металлов и сплавов показывает, что значительное влияние на проникновение легирующих элементов оказывают несовершенства кристаллического строения материала [1]. Известно, что величина зернограничной диффузии значительно превышает значения коэффициента объемной диффузии, вследствие этого достаточно перспективным может оказаться применение нового класса многослойных металлических материалов, строение которых могло бы увеличить глубину проникновение диффузанта и сократить время проведения процесса насыщения [2]. Микроструктура таких материалов является ламинарной и представляет собой попеременно чередующиеся слои материалов А и В (рис.1).

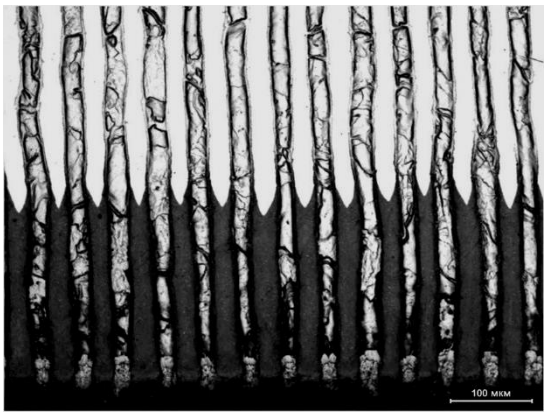


Рис. 1. – Микроструктура азотированного слоя на примере композиции 08кп+08Х18Н10. Толщина ламинарного слоя 20 мкм. Толщина заготовки 2 мм

Как известно, легирующие элементы могут влиять различным образом на растворимость азота (рис.2) [3].

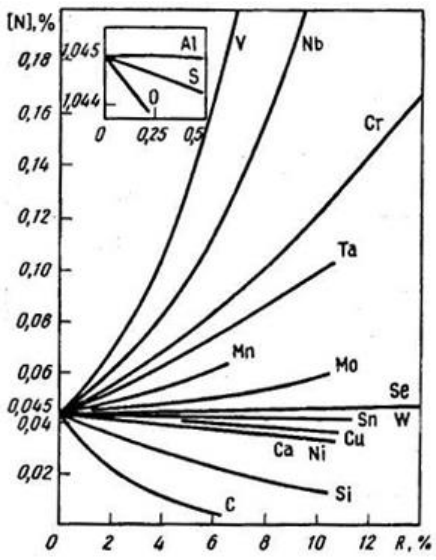


Рис. 2. – Растворимость азота в жидких железных сплавах при температуре 1600 ºС и давлении 1 атм

Так, например, хром значительно повышает растворимость азота в железных сплавах, в то время как никель значительно снижает. Отсюда можно сделать вывод, что химический состав многослойной композиции может оказывать значительное влияние на формирование диффузионных слоев. В зависимости от этого предложены три модели зернограничной диффузии для случая двухфазной границы (рис. 3).

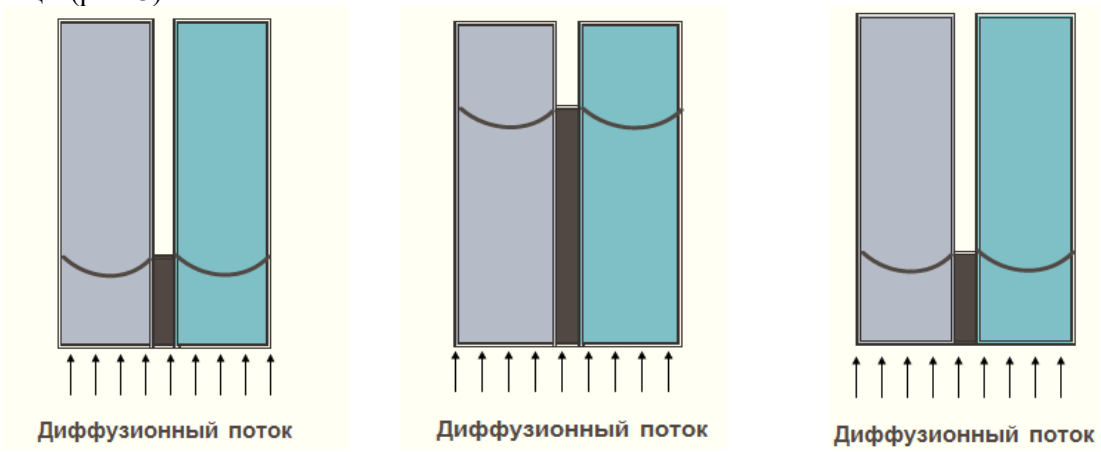


Рис. 2. – Модели зернограничной диффузии для случая двухфазной границы

а) полупроницаемые границы б) одна граница проницаемая, вторая - полупроницаемая в) проницаемые границы

При условии, когда обе границы являются полупроницаемыми, ожидается, что диффузия будет протекать лишь по межслойной границе вследствие снижения растворимости азота из-за влияния легирующих элементов. При наличии же полупроницаемой и проницаемой границы диффузия протекает как по межслойной границе, так и заходит вглубь слоя с проницаемой границей. Если же обе границы являются проницаемыми, то диффузия протекает по межслойной границе и заходит вглубь обоих слоев.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю Плохих А.И., доц., к.т.н., за ценные советы при проведении исследований.

Список литературы:

1. Плохих А.И. О возможности применения многослойных металлических материалов для деталей машин упрочняемых ХТО // Известия Волгоградского государственного технического университета. Серия Проблемы материаловедения, сварки и прочности в машиностроении. - 2013. - Т. 7. - № 6. - С. 13-17.

2. Плохих А.И., Сафонов М.Д. Исследование влияния параметров структуры многослойных материалов на толщину диффузионного слоя при азотировании // Новые материалы и технологии в машиностроении. 2014. - №20. – с. 55-58.
3. Специальные стали: пер. с нем. / Э. Гудремон; Под ред. чл.-кор. АН СССР А.С. Займовского [и др.]. – Москва: Металлургия, 1966 – Т.1. – 1966. – 736 с.

ПРИМЕНЕНИЕ ПРОГРАММНОГО КОМПЛЕКСА IMAGEJ В КАЧЕСТВЕ СОВРЕМЕННОГО МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКОГО СРЕДСТВА ДЛЯ АНАЛИЗА МИКРОСТРУКТУРЫ ВЫСОКОАЗОТИСТОЙ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ 05Х21АГ15Н8М2ФЛ

Поломошнов П.Ю.
Россия, ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, ppolomoshnov@imet.ac.ru

Изучение структурных особенностей сталей, в т.ч. определение размера зерен, включений, частиц, пор и т.д является важной задачей металловедения. При этом широко используется анализ изображений микроструктуры. Например, подобный анализ микрофотографий изломов необходим при определении температуры вязко-хрупкого перехода с использованием критерия соотношения вязкой и хрупкой составляющей в изломе. Изучение возможностей и средств современного программного обеспечения для исследования металлографических изображений с целью определения качественных и количественных характеристик структуры необходимо для решения задач, которые возникают в материаловедении.

Среди многообразия программного обеспечения для анализа изображений одним из самых успешных является ImageJ. Эта программа разработана в «National institute of health» (США) и распространяется без лицензионных ограничений. В арсенале данной программы есть все необходимые алгоритмы для обработки технических изображений: высокочастотное фильтрование, изменение пределов изображений, арифметические и логические операции, 3D-визуализация и т.д. ImageJ широко применяется в биомедицинских исследованиях, астрономии, географии, материаловедении и др. дисциплинах, связанных с анализом изображений [1].

Целью работ, описанных в данной публикации, было изучение возможностей программы ImageJ при исследовании микроструктуры стали 05Х21АГ15Н8М2ФЛ и интерпретация полученных результатов.

Проводили определение критической температуры хрупкости стали 05Х21АГ15Н8М2ФЛ с использованием формулы (1):

$$T_к = a_0 + a_1\left(1000 d_{эф}\right)^{\frac{-1}{2}} + a_2 HB \qquad (1), [2],$$

где $d_{эф}$ – эффективный диаметр зерна стали, мкм; НВ – твердость по Бриннелю; a_0, a_1,a_2– коэффициенты, выбираемые в зависимости от критического значения ударной вязкости.

Микроструктура литой стали 05Х21АГ15Н8М2ФЛ после отжига 1000°С представляет собой преимущественно аустенит с небольшим количеством зерен δ-феррита. В программе ImageJ определение диаметра зерна сводится к калибровке изображения (функция «Set scale»), непосредственном измерении геометрических параметров зерна с помощью функции «Measure». В результате таких измерений и проведения вычислений был определен условный диаметр зерна аустенита ($d_{эф}$). Для стали 05Х21АГ15Н8М2ФЛ он составил ~500 мкм. Рассчитанное по формуле (1) значение критической температуры хрупкости $T_к$ составило ~ -111±10°С, что согласуется с результатами критериального метода оценки $Tк$ [3] для данной литейной стали.

При сопоставлении хладостойких свойств сталей важную роль играет процент вязко-хрупкой составляющей, который можно определить также с помощью программы ImageJ (рис.1).

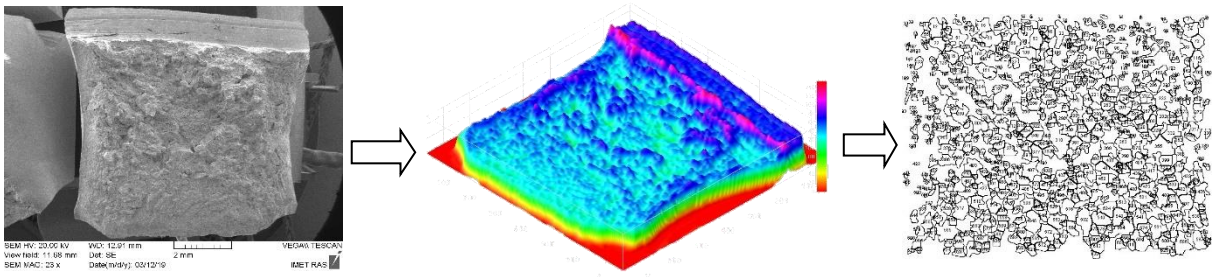


Рис. 1. – 3D визуализация SEM-изображения поверхности излома стали 05Х21АГ15Н8М2ФЛ ($Т_{исп}$= -70ºС) для определения вязко-хрупкой составляющей

С применением программы ImageJ было оценено изменение соотношения вязкой и хрупкой составляющей в изломах ударных образцов в зависимости от температуры испытаний (+20; -70; -150°С). Испытания образцов стали 05Х21АГ15Н8М2ФЛ на ударный изгиб проводили в сравнении с образцами стали 12Х18Н10Т-ЦЛ. Было показано, что в изломах стали 05Х21АГ15Н8М2ФЛ имеется больший процент вязкой составляющей, чем в изломах стали 12Х18Н10Т-ЦЛ. Использование программы ImageJ позволяло определить количество ямок, фасеток скола и др., их распределение по сечению и т.д.

Сталь 05Х21АГ15Н8М2ФЛ является сталью аустенитного класса, для которой важен контроль остаточного δ-феррита, количество которого регулируется отжигом. Точное определение площади δ-феррита также производилось в программе ImageJ с помощью функций Threshold, binary, analyze particles. Определена расчетная объемная доля δ-феррита в образцах стали 05Х21АГ15Н8М2ФЛ: она составила 12-16% (рис. 2), что согласуется с данными ферритометрии.



Рис. 2. - Определение площади δ-феррита в стали 05Х21АГ15Н8М2ФЛ ($Т_{исп}$= -40°С) в программе ImageJ

Также программу ImageJ использовали при количественной оценке включений в изломах стали 05Х21АГ15Н8М2ФЛ. Было показано, что включения (преимущественно – сложные оксисульфиды марганца) в металле этой стали лабораторной выплавки в открытой индукционной печи могут иметь размер до 20-50 мкм, см. рис.3 (против 40-85 мкм в металле центробежно-литой промышленной стали 12Х18Н10Т-ЦЛ).

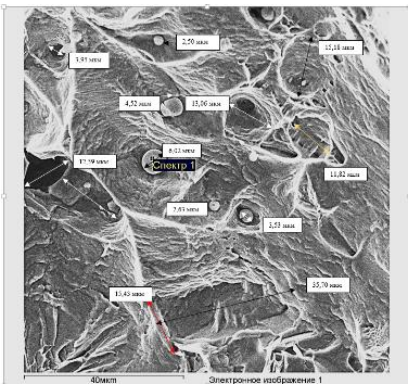


Рис.3. – Применение ImageJ для фрактографического анализа SEM-изображения поверхности излома стали 05Х21АГ15Н8М2ФЛ ($Т_{исп}$= -40°С)

Заключение. Для сталей 05Х21АГ15Н8М2ФЛ и 12Х18Н10Т-ЦЛ с помощью программного комплекса ImageJ определены размер зерна аустенита, проведен фрактографический анализ и оценен процент вязко-хрупкой составляющей в изломах, подсчитана объемная доля феррита в сечении шлифов, сделана оценка количества и размеров неметаллических включений в изломах. Это позволяет рекомендовать данный программный комплекс для использования при решении задач металлографии. Проведенные исследования дали основание считать сталь 05Х21АГ15Н8М2ФЛ хладостойким материалом, пригодным для деталей и конструкций северных регионов нашей страны.

Автор выражает благодарность научному руководителю, д.т.н. Костиной Марии Владимировне, а также научному консультанту, к.т.н. Мурадяну Саркису Ованесовичу.

Список литературы:

1. Чернякова К.В., Врублевский И. А., Аль-Камали М.Ф.С.Х. Цифровая обработка и анализ
2. 2D изображений пленок нанотрубчатого оксида титана с использованием ImageJ // Международный научно-технический семинар. – 2015. С. 86-90.
3. СТО 22-04-02. Руководство по отбору проб и определению механических свойств сталей. М. 2003. 9 с.
4. Поломошнов П. Ю., Костина М. В., Мурадян С. О. Оценка хладостойкости новой высокоазотистой стали // Сборник трудов XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Секция 3. Физико-химические основы металлургических процессов. – 2019.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПАРАМАГНИТНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК «ЯДРО/ОБОЛОЧКА»

Романова К.А.

Россия, Казанский национальный исследовательский технологический университет, ksenuya@mail.ru

Квантовые точки являются одними из наиболее широко исследуемых полупроводниковых наночастиц вследствие высокой эффективности люминесценции, регулируемого размером и формой частиц излучения в широком диапазоне видимого спектра, отличной фотостабильности и достаточно продолжительного времени жизни фотовозбуждения. Расширение областей применения материалов на их основе и повышение требований к ним требует поиска способов целенаправленного изменения их оптоэлектронных и эксплуатационных свойств, в том числе с привлечением квантово-химических методов. Для моделирования поведения парамагнитных квантовых точек CdS:Mn/ZnS и CdS:Mn/CdSe была проведена оптимизация геометрии (001) поверхности квантовых точек при различном соотношении числа монослоев материала ядра и оболочки: 3/7, 5/5, 6/4, 7/3 методом теории функционала плотности приближения обобщенных градиентов (GGA) с использованием обменно-корреляционного функционала PBE с разложением волновых функций по базису плоских волн (PAW). Были рассмотрены варианты расположения атома Mn в слое CdS, в слое ZnS, в слое CdS на границе с ZnS и в слое ZnS на границе с CdS. Аналогичным образом проводилось моделирование КТ CdS:Mn/CdSe. В ходе оптимизации установлено, что квантовые точки сохраняют в ядре исходную кристаллическую структуру объемного материала. Длины связей на поверхности стали в результате оптимизации на 15% короче по сравнению с длинами связей в объеме квантовой точки. Подобное значительное отклонение длин связей между поверхностными атомами от длин связей между атомами в объеме квантовой точки указывает на отклонение морфологии поверхности от внутренней структуры, что подтверждается экспериментальными работами. На основе полученных данных было определено наиболее выгодное положение Mn в рассмотренных структурах, которое представляет собой размещение Mn в поверхностном слое ZnS и CdSe. Следовательно, согласно результатам моделирования, при введении Mn в структуру КТ происходит миграция Mn в поверхностный слой оболочки (ZnS или CdSe), проявляются d-d сверхобменные взаимодействия. 3d энергетические уровни Mn занимают промежуточное положение на зонной диаграмме КТ, что оказывает влияние на оптические свойства вещества. Добавление Mn в КТ позволяет усилить и расширить диапазон поглощения света. Также была изучена возможность варьирования ширины запрещенной зоны вещества путем изменения числа монослоев в оболочке квантовой точки.

Автор выражает благодарность научному руководителю, д.х.н., проф. Галяметдинову Ю.Г. Квантово-химические расчеты были проведены с использованием суперкомпьютеров МВС-10П и МВС-100К «Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН» и вычислительных ресурсов

системы «Ломоносов» суперкомпьютерного комплекса МГУ имени М.В. Ломоносова. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 18-73-00100).

Список литературы:
1. Voevodin Vl.V., Zhumatiy S.A., Sobolev S.I., Antonov A.S., Bryzgalov P.A., Nikitenko D.A., Stefanov K.S., Voevodin Vad.V. Practice of «Lomonosov» Supercomputer // Open Systems J. – 2012. – № 7. – P. 36-39.

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА НАНОЧАСТИЦ НА МОРФОМЕТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОРОСТКОВ ПШЕНИЦЫ

Сапар Н.О.

Россия, Томский политехнический университет, E-mail: nurila_23@mail.ru

Наночастицы оксида железа в силу своих особенностей обладают повышенной каталитической активностью, способностью проникать через мембраны клеток, биодоступностью, низкой токсичностью и др. Эти особенности позволяют изготавливать на основе нанопорошков оксидов железа биологически активные препараты [1] и стимуляторы роста растений [2-4]. Показано, что использование наночастиц способствует усвоению питательных веществ и уменьшению солевого стресса для корней [5]. Не смотря на актуальность исследования влияния наночастиц на растения, разнообразие производимых материалов не позволяет прогнозировать биологические свойства промышленных наноматериалов.

В данной работе получены предварительные данные по влиянию размера и концентрации наночастиц оксида железа на морфометрические свойства проростков пшеницы.

В качестве объектов исследования выбраны наночастицы гематита со средним размером 18, 38 (Nanografi, Турция) и 80 нм (Передовые порошковые технологии, Россия).

Для исследования готовили суспензии на основе дистиллированной воды (pH=6,8±0,2, проводимость 0,2 мкС, Аквадистиллятор ДЭ-4 ТЗМОИ, Тюмень Медико, Россия) с концентрацией железа 10…1000 мг/л при 25±2ºС. Взвешивание проводили на электронных весах ALC-110d4 (Acculab, Россия, точность ±0,0001). Суспензию в закрытой пластиковой емкости объемом 50 мл обрабатывали в ультразвуковой ванне ГРАД 28-35 (Grade Technology, Россия, 55 Вт) в течение 30 мин. Суспензию для исследования использовали в течение 15 минут после приготовления.

Для исследования биологических свойств использовали семена пшеницы сорта Ирень Западно-Сибирского региона (урожай 2017 г.). На дно стеклянной чашки Петри (диаметр 9 см) помещали фильтровальную бумагу, смоченную 7 мл суспензии, сверху размещали семена. Затем чашки закрывали и помещали в суховоздушный термостат на 48 ч при 25±0,5ºС. После выдерживания стерильным пинцетом вынимали семена и выкладывали на черный фон для фотографирования. Длину корней измеряли в программе COREL DRAW. Также определяли всхожесть как долю взошедших семян. После фотографирования семена возвращали в чашки Петри, и в закрытых чашках выращивали под люминесцентной лампой при 25±2ºС в течение 5 дней. После выдерживания отрезанные от семени отдельно побеги и корни, высушивали в термостате 48 ч при 40±0,5^{0}С и взвешивали. Отношение суховоздушной массы корня к массе побега определяли как корневой индекс. Исследования проводили однократно.

Согласно полученным результатам при увеличении концентрации частиц до некоторого значения происходит увеличение длины корня: например, в суспензиях Fe_2O_3-18 с концентрацией железа 0…5…25 мг/л 2,39…2,48…3,14 см (рис.1). Можно сказать, что концентрация 25 мг/л является критической для всех исследуемых наночастиц, при большем содержании частиц в среде длина корня уменьшается: например, в суспензиях Fe_2O_3-18 с концентрацией железа 50…500…1000 мг/л длины корня составляет 2,62…2,54…2,11 см (рис.1). В то же время всхожесть слабо зависит от концентрации, за исключением двух точек. Выделяются значения при 25 мг/л: для Fe_2O_3-18 и Fe_2O_3-80 всхожесть резко возрастает до 100% по сравнению с 85% в суспензии 10 мг/л (рис.2).

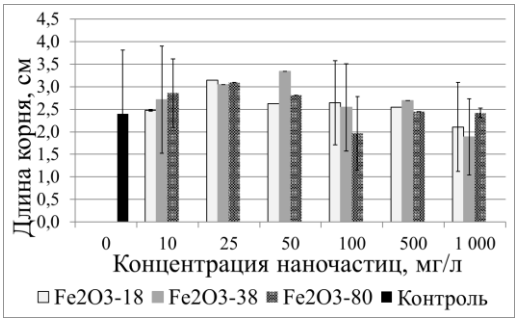


Рис. 1. - Влияние концентрации наночастиц Fe_2O_3 на длину корня проростка.

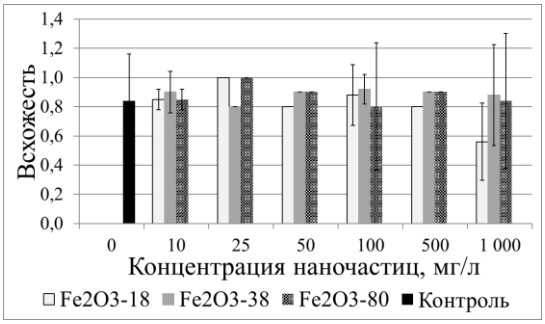


Рис. 2. - Влияние концентрации наночастиц Fe_2O_3 на всхожесть семян.

Влияние размера наночастиц на их биологические свойства с учетом полученных данных проследить достаточно трудно, потому что изменения рассчитанных величин статистически не значимые (рис.2). Но предварительно видно, что влияние размера очевидно в разбавленных суспензиях (10 мг/л): в суспензиях с частицами с размером 18…38…80 нм длина корня составляет 2,5…1,6 см (рис.1). Также видно, что в суспензиях с концентрацией железа ≥ 50 мг/л с увеличением размера частиц от 18 до 38 нм величина всхожести возрастает на 10% при концентрации <1000 мг/л, при которой всхожесть увеличивается от 55 до 90% (рис.2).

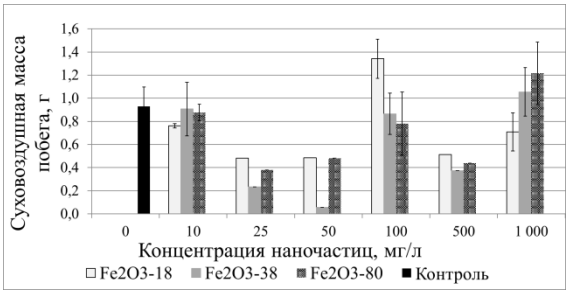


Рис. 3. - Влияние концентрации наночастиц Fe_2O_3 на адаптационные свойства проростков (отношение массы корня к массе побега).

Таким образом, на примере наночастиц оксида железа (III) со средним размером частиц 18…80 нм показано, что водные суспензии с концентрацией частиц 10…25 мг/л могут стимулировать прорастание семян пшеницы по сравнению с контролем (дистиллированная вода). Показано, что при увеличении концентрации частиц от 25 до 1000 мг/л преимущественно происходить подавление роста корня независимо от размера частиц.

Благодарность научному руководителю, доценту Томского политехнического университета Годымчук Анне Юрьевне.

Список литературы

1. Коваленко Л.В., Фолманис Г.Э. Биологически активные нанопорошки железа. – М.: Наука, 2006. – 125 с.
2. Никонов И.Н., Иванов Л.И., Коваленко Л.В., Фолманис Г.Э. Влияние наноразмерного селена на рост сельскохозяйственно-значимых культур // Перспективные материалы. – 2009. – №4. – С.54-57.
3. Кудрявцева Е.А., Анилова Л.В., Кузьмин С.Н., Шарыгина М.В. Влияние различных форм железа на прорастание семян Triticum aestivum L. // “Вестник орловского государственного университета”. – 2013. – №6. – С. 46-48.
4. Roghayyeh S., Mohaammad S., Mehdi T. S., Rauf S.. Effects of nano-iron oxide particles on agronomic traits of soybean // “Notulae scientia biologicae 2010”. Vol.2. – P.112-113.
5. Li G., Gao S., Zhang G., Zhang X. Enhanced adsorption of phosphate from aqueous solution by nanostructured iron(III)–copper(II) binary oxides // “Chemical Engineering Journal 2014”. Vol.235. –P124-131.

СИНТЕЗ $PbZr_{0,45}Ti_{0,55}O_3$ МЕТОДОМ СЖИГАНИЯ ГЕЛЯ

Смирнова М.Н.

Россия, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, smirnova_macha1989@mail.ru

Методами РФА, ТГА/ДСК исследованы процессы фазообразования порошкообразного материала состава $PbZr_{0,45}Ti_{0,55}O_3$ (ЦТС), полученного методом сжигания геля при использовании в качестве прекурсоров нитрата свинца, тетрабутилата титана, оксинитрата циркония, и лимонной кислоты. Отметим, что метод сжигания геля является одним из наиболее пригодных для синтеза оксидных соединений. Данный метод основан на термообработке реакционной смеси, содержащей соли металлов (окислитель) и «органический восстановитель», который предотвращает выпадение осадков при испарении воды за счет образования металлоорганических комплексов. Главной особенностью метода является кратковременное горение геля в самоподдерживающемся режиме, что может позволить отказаться от длительной высокотемпературной обработки продукта.

Известно, что материалы на основе $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ обладают высокими значениями диэлектрической проницаемости, пьезоэлектрического модуля и часто используются в качестве керамических подложек функциональных пленочных структур. При этом наиболее эффективными свойствами обладают твердые растворы состава $PbZr_{0.45}Ti_{0.55}O_3$ с тетрагональной структурой. При этом особый интерес в последнее время вызывает использование указанных материалов в устройствах стрейнтроники.

В тоже время у ЦТС имеется существенный недостаток – высокая (1100–1350°C) температура кристаллизации. Это создает не только значительные технологические проблемы, но и ограничения с точки зрения экологии производства, так как при высоких температурах PbO частично испаряется. Такие особенности синтеза приводят к нарушению заданной стехиометрии, способствуют выделению токсичных паров оксида свинца, а также побуждают изучать этапы формирования ЦТС из различных прекурсоров с целью разработки оптимальных способов получения однофазной керамики.

В связи с этим в работе была проанализирована возможность получения однофазного ЦТС указанным выше методом при температуре не выше 750^0C. Для этих целей были проведены две серии экспериментов. Образцы первой серии после синтеза подвергались ступенчатому отжигу и последующему анализу промежуточных продуктов методом РФА. Образцы второй серии отжигались и анализировались при температуре 500-730^0C.

Оказалось, что при ступенчатом отжиге наряду с доминирующе фазой ЦТС образуется ряд промежуточных соединений, в том числе оксонитрат оксида свинца $Pb(NO_3)_2.5PbO$. Образование данного промежуточного продукта происходит при ~320^0 и сопровождается экзотермическим эффектом. $Pb(NO_3)_2{\cdot}5PbO$ является метастабильным соединением и разрушается в температурном интервале 425-470ºC с образованием PbO. Дальнейшая термическая обработка порошка PZT при более высоких температурах не позволила избавиться от примеси PbO, также были зафиксированы рефлексы $(Zr,Ti)O_2$.

При одностадийном отжиге образцов второй серии при температуре 500^0C установлено образование порошка ЦТС, не содержащего примесей. Дальнейшее увеличение температуры отжига привело к увеличению кристалличности порошкообразного продукта. Было показано, что для формирования наноразмерного поликристаллического порошка достаточно температуры 730^0C. Это подтверждается данными РФА и растровой электронной микроскопией.

Таким образом, исследование промежуточных продуктов синтеза с помощью РФА, ТГА/ДСК позволило выявить особенности фазообразования ЦТС и оптимальную (минимально возможную) температуру отжига порошкообразного прекурсора, позволяющую получить в дальнейшем однофазный продукт. При этом показано, что использование распространенного подхода, предполагающего постепенный поэтапный отжиг порошка, значительно увеличивает вероятность содержания в конечном продукте примесных фаз, таких как PbO, $(Zr, Ti)O_2$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-29-11026 Создание групповыми методами микроэлектроники 1d гетероструктур ферромагнетик/сегнетоэлектрик (пьезоэлектрик) с гофрированной геометрией поверхности интерфейса для автономных источников электрической энергии, датчиков магнитных полей и СВЧ устройств.

АНАЛИЗ ИЗЛОМОВ И ДИНАМИЧЕСКИХ КРИВЫХ РАЗРУШЕНИЯ ДЛЯ ОЦЕНКИ НАДЕЖНОСТИ СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Судьин В.В.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, sudin.vlad@gmail.com

Для оценки хрупкости разрушения металлов при ударном нагружении существует большое количество различных методов [1, 2, 3]. При этом, наиболее часто используемым методом является испытание на ударный изгиб [4]. При оценке надежности материала по результатам испытаний на ударный изгиб в качестве оцениваемых показателей чаще всего выступают ударная вязкость и доля вязкого излома [5] [6]. Возникновение хрупкого излома при испытаниях на ударный изгиб говорит о нахождении материала в критическом интервале температур хладноломкости. При этом, возникновение в процессе деформации трещины скола, существенно снижает способность материала к дальнейшему сопротивлению разрушению как из-за резкого изменения сечения, так и за счёт образования сильного концентратора напряжений.

При ударном нагружении образца возможно возникновение хрупкого скола на различных этапах. Возможно как образование хрупкого участка после продолжительного роста вязкой трещины, так и возникновение скола на ранних этапах, при котором хрупкая трещина впоследствии затупляется и разрушение продолжается по механизму объединения микропор.

Ни одна из характеристик разрушения, используемая в настоящий момент в испытаниях на ударный изгиб не отражает способность материала противостоять раннему образованию хрупкого скола. Для анализа такой способности основную ценность представляет изучение динамических кривых разрушения, записанных в ходе инструментированных испытаний на ударный изгиб и изломов образцов. При этом, в анализе изломов следует особое внимание уделять расположению хрупкого участка.

Целью данной работы было установление возможности раннего образования хрупкого излома при проведении испытаний на ударный изгиб металла с различными микроструктурами, установление важности этого явления и разработка методов контроля такого типа разрушения.

В качестве объекта исследования были использованы сварные соединения стали 09Г2С, выполненные пятью различными методами, и основной металл в структурном состоянии после термического улучшения. Из представленных микроструктур 525 образцов были испытаны на ударный изгиб с записью динамических кривых разрушения. После испытаний, на фотографиях изломов образцов были выделены области вязкого и хрупкого излома.

Анализ изломов и сопоставление их с динамическими кривыми показал, что наблюдается чёткая взаимосвязь между координатой перемещения маятника копра в точке резкого спада усилия на динамической кривой и положением на изломе начала участка хрупкого разрушения (рисунок 1)

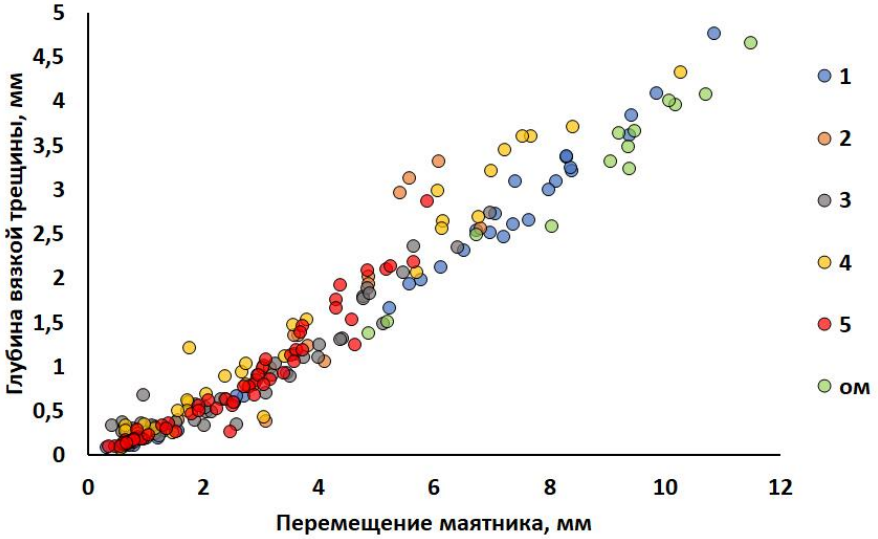


Рис. 1 - . Зависимость между глубиной вязкой трещины под надрезом и перемещением маятника до резкого спада усилия на динамической кривой для сварных соединений, выполненных пятью различными методами и основного металла.

Для анализа опасности возникновения раннего скола была оценена вероятность получения значения ударной вязкости выше нормативного по НТД [ПБ 03-605-03] – 40 Дж при энергии, затраченной до образования хрупкого излома ниже 40 Дж (таблица 1).

Таблица 1. Попадание результатов испытаний на ударный изгиб в опасную область

Металл	образцов исследовано	образцов в опасной области	Доля образцов в опасной области, %
Метод сварки 1	74	1	1.35
Метод сварки 2	75	7	9.33
Метод сварки 3	73	11	15.07
Метод сварки 4	73	10	13.70
Метод сварки 5	74	4	5.41
Основной металл	149	0	0.00

Результаты показали, что образцы всех видов сварных соединений склонны показывать значения ударной вязкости выше нормативного при образовании хрупкого излома до достижения энергии разрушения в 40 Дж.

Чёткая зависимость между перемещением маятника до образования хрупкого излома и глубиной первоначальной вязкой трещины показывает, что основная работа по сопротивлению разрушению совершается при небольшом первоначальном продвижении вязкой трещины. Этот первоначальный участок может вносить небольшой вклад в площадь вязкого излома образца, но представляет первостепенную важность для обеспечения надежности материала. В свою очередь, вязкий долом вносит большой вклад в долю вязкого излома образца, но на его образование затрачивается сравнительно небольшое количество энергии – 5-15 % в случае основного металла и от 16 до 34 % в случае металла сварных швов

Раннее образование хрупкого излома может существенно снижать надежность сварных соединений не только за счёт снижения ударной вязкости как таковой, но и за счёт неверной оценки их реальной способности противостоять хрупкому разрушению. В условиях нагружения образца с надрезом при испытаниях на маятниковом копре возможной причиной остановки хрупкой трещины является исчерпание энергии маятника копра и снижение скорости нагружения наряду с деформацией сжатия у края образца противоположного надрезу. При этом, в реальных конструкциях запас энергии на несколько порядков превосходит таковой в испытаниях на ударный изгиб и зарождение хрупкой трещины в процессе нагружения с большой вероятностью приведет к разрушению конструкции в виду отличающегося напряженно-деформированного состояния.

Список литературы:

1. Лившиц Л. С., Рахманов А. С. Об определении ударной вязкости при низких температурах // Заводская лаборатория. – 1958. – №. 5.
2. Otani M. Study of sensitivity of welded joints to cut at dynamic tests of double strike // J. Railway Engineering Research. – 1957. – Т. 14. – №. 11. – С. 503-529.
3. Hartbower C. E., Orner G. M. Metallurgical variables affecting fracture toughness in high-strength sheet alloys. – Manlabs inc Cambridge mass, 1963.
4. Кантор М. М., Боженов В. А. Рассеяние значений ударной вязкости низколегированной стали в критическом интервале хладноломкости // Материаловедение. – 2013. – №. 11. – С. 03-14.
5. Дроздовский Б. А., Фридман Я. Б. Влияние трещин на механические свойства конструкционных сталей. – Металлургиздат, 1960.
6. Штремель М. А. Разрушение. М.: «МИСиС». 2015.

РАСЧЕТ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ И КВАЗИКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗ ДЕКАГОНАЛЬНОГО КВАЗИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СПЛАВА Al-Co-Cu

Сыроватко Ю.В.

Украина, Днепропетровский филиал государственного учреждения «Институт охраны почв Украины», yu.syrovatko@gmail.com

Квазикристаллические сплавы обладают комплексом свойств, позволяющих использовать их в качестве наполнителей при создании композиционных материалов. Они имеют высокую твердость, стойкость к коррозии и окислению, износостойкость, низкий коэффициент трения. Поэтому есть все основания полагать, что квазикристаллические сплавы-наполнители могут эффективно упрочнять металлические связки. При получении композиционных материалов квазикристаллические фазы сплавов-наполнителей растворяются в расплавленной металлической связке с меньшей скоростью, чем кристаллические фазы [1]. В подтверждение сказанному в данной работе проведено исследование энергетических свойств кристаллических и квазикристаллических фаз декагональных квазикристаллических сплавов. А также рассчитаны энергия и теплоемкость данных фаз сплава Al–Co–Cu.

Квазикристаллический декагональный сплав Al–Co–Cu имеет анизотропию структуры. Поэтому для объяснения процессов происходящих при контакте с расплавленной связкой использовали формализм теории сильно анизотропных кристаллов [2]. Соответственно закону Грюнейзена $\lambda / C = \frac{1}{\theta V_0(P)} \frac{d\theta}{dP}$, где λ – коэффициент теплового расширения решетки, C – теплоемкость, θ - температура Дебая, $V_0(P)$ – объем, зависящий от давления. Если нет значительных вариаций давления, то можно предположить, что коэффициент теплового расширения решетки линейно зависит от теплоемкости. Увеличение коэффициента теплового расширения решетки подразумевает большую пластичность структуры и соответственно большую стойкость к разрушению. Поэтому теплоемкость является основной энергетической характеристикой стойкости фаз. Если допустить, что дисперсионные законы кристаллических фаз в трех направлениях близки, то можно использовать сферу Дебая для расчета количества осцилляторов в определенном объеме кристаллических структур:

$$3N\nu = \frac{V\omega_D^3}{2\pi^2 u_3^3}, \qquad (2)$$

где V – объем, ω_D – частота Дебая, N – число атомов, равных количеству элементарных ячеек у простых кристаллических структур, υ – осциллятор, сформированный атомом, u_3 – групповая скорость. Свободная энергия системы в интервале частот от 0 до ω_D [2]:

$$F = \frac{3VT}{2\pi^2 u_3} \int_0^{\omega_D} \omega^2 \ln\left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega_3}{T}}\right) d\omega, \qquad (3)$$

где T – температура, $\hbar$ – постоянная Планка. Используя (2), делая замену переменных $\frac{\hbar\omega}{T} = z$ и интегрируя по частям получим:

$$F = \frac{9N\nu T x^3 \ln\left(1 - e^{-x}\right)}{3\frac{\theta^3}{T^3}} - \frac{3N\nu T}{\frac{\theta^3}{T}} \int_0^x \frac{z^3 dz}{e^z - 1}, \qquad (4)$$

где $x = \frac{\hbar\omega_D}{T}$, $\theta = \hbar\omega_D$ – температура Дебая. Учитывая, что в ноле первый член (4) расходится и поскольку рассматриваются достаточно высокие температуры, можно разложить e^{-x} и e^z до второго члена и получим выражение для свободной энергии

$$F = -3N\nu T \ln T + 3N\nu T \ln \hbar\omega_D - 3N\nu T. \qquad (5)$$

Используя выражения для энергии и энтропии $E = F + TS$, $S = -\frac{\partial F}{\partial T}$, получим $E = 3N\nu T$ и теплоемкость $C_V = 3N\nu$. Согласно [2] 3υ можно отождествить с теплоемкостью элементарной ячейки, и если N равно числу Авогадро, получим соотношение Дюлонга и Пти $C_V = 3R$, (6)

где R – газовая постоянная.

Будем считать, что анизотропия квазикристалической фазы проявляется в отличии дисперсионных законов в плоскости *xy* и в направлении *z*. В плоскости *xy* дисперсионный закон

представлен квадратичной зависимостью $\chi^2 = k_x^2 + k_y^2$ (k_x, k_y, k_z – соответствующие волновые вектора), а в направлении *z* имеет линейную зависимость $\approx const \cdot k_z$. Квазикристаллическую фазу можно рассматривать как слоистую структуру, в которой присутствует взаимодействие между слоями. В такой структуре имеются колебания, как в самих слоях, так и колебания слоев один относительно другого. Также присутствуют колебания изгибов самих слоев. Согласно этим представлениям дисперсию частот ω_3 можно записать $\omega_3^2 = u_z^2 k_z^2 + \gamma^2 \chi^4$, где γ – групповая скорость. Свободная энергия будет иметь вид [2]

$$F = \frac{8VT}{(2\pi)^3} \int_0^{kz_{\max}} dk_z \int_0^{\chi^2_{\max}} \ln\left(1 - \exp\left(-\frac{\hbar}{T}\sqrt{u_z^2 k_z^2 + \gamma^2 \chi^4}\right)\right) 2\pi\chi d\chi . \qquad (7)$$

В результате вычисления интеграла (7) [3] и учитывая, что выражение $\hbar\sqrt{u^2 k_{z\max}^2 + \gamma^2 \chi_{\max}^4}$ аналогично температуре Дебая $\hbar\omega_D$, получим $E = 3R\left[T + \frac{\theta}{6} - \frac{\theta^2}{12T} + \frac{3\theta^3}{80T^2}\right]$,

$$C_V = 3R\left[1 + \frac{1}{12}\frac{\theta^2}{T^2} - \frac{3}{40}\frac{\theta^3}{T^3}\right]. \qquad (8)$$

Температуру Дебая θ можно вычислить по формуле [4] $\theta = \frac{\hbar}{k_b}\left(\frac{6\pi^2 N_a}{V}\right)^{\frac{1}{3}} v_S$, (9)

где v_S – скорость звука в веществе; k_b – константа Больцмана, N_a – число Авогадро.

Квазикристаллический сплав Al–Co–Cu имеет квазикристаллическую фазу $Al_{63}Co_{24}Cu_{13}$ и две кристаллические фазы $Al_4(Co,Cu)_3$, $Al_3(Co,Cu)_2$. Согласно соотношению Дюлонга-Пти (6) энергия и теплоемкость кристаллических фаз при температуре пропитки композиционного материала 1273 К будут колебаться около значений 31697,7 Дж и 24,9 Дж/моль·К. Температура Дебая для квазикристаллической фазы $Al_{63}Co_{24}Cu_{13}$ с учетом (9) будет 800 К. Согласно (8) энергия и теплоемкость квазикристаллической фазы будет 34268,63 Дж и 25,24 Дж/моль·К. Следовательно, поскольку энергия и теплоемкость квазикристаллической фазы больше чем кристаллической, с учетом закона Грюнейзена, квазикристаллическая фаза более стойкая и менее разрушается при получении композиционных материалов.

Список литературы:

1. Суховая Е.В., Сыроватко Ю.В. Структурообразование границ раздела в композиционных материалах, армированных квазикристаллическим сплавом Al–Co–Cu//Адгезия расплавов и пайка материалов. – 2014. – № 47. – С. 58-65.
2. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика6 М.,1976,583 с.
3. Sukhova O.V., Syrovatko Yu.V. Temperature dependence of decagonal quasicrystals heat capacity// Journal of Physics and Electronics. – 2018. – 26(1). – P. 35-38.
4. Черников М.А. Упругие свойства икосаэдрических и декагональных квазикристаллов// Успехи физических наук. – 2005. – Т. 175, № 4. – С. 437-443.

ОПТИЧЕСКАЯ ДИФРАКЦИОННАЯ МЕТОДИКА КОНТРОЛЯ ТВЕРДОФАЗНОЙ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИМПЛАНТИРОВАННОГО КРЕМНИЯ

Фаррахов Б.Ф.

Россия, Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского ФИЦ Казанский научный центр РАН, bulat_f@mail.ru

При исследовании процессов рекристаллизации поверхности имплантированного кремния во время импульсного светового отжига (ИСО) нами была разработана оригинальная методика, основанная на регистрации динамики дифракции Фраунгофера от специальных периодических структур, сформированных на поверхности изучаемых образцов [1]. При этом регистрировались

изменения дифракционной эффективности решетки, вызванные структурно-фазовыми превращениями в процессе ИСО.

Очевидно, что для целенаправленного управления режимами ИСО и получения полной информации о структурных изменениях необходимо иметь бесконтактный метод контроля импульсного нагрева вещества. Применение таких методов измерения температуры как пирометрия, рамановское рассеяние света, дифракция электронов на кристаллической решетке в данном случае ограничиваются их применимостью только к объектам с кристаллической структурой или затруднениями выделения полезного сигнала.

Чувствительным методом оптической термометрии твердых тел является лазерная интерферометрия [2]. Но метод, основанный на дифракции Фраунгофера, применим в более широком интервале температур.

С целью развития дифракционного метода измерения температуры [3] применительно к исследованию динамики нагрева твердого тела при импульсных световых обработках нами была модифицирована установка УОЛ.П-1 для проведения ИСО и проведены экспериментальные исследования на образцах кремния в широком диапазоне температур, включая температуру плавления 1412 °С.

В качестве образцов использовались пластины монокристаллического кремния КДБ-1 с кристаллографической ориентацией поверхности (111) толщиной 400 мкм. На поверхности образцов методом ионной имплантации и фотолитографии формировалась пара смежных дифракционных решеток: амплитудная и фазовая решетки с периодами 50 мкм и 4 мкм, соответственно. Имплантация проводилась ионами P^+ энергией 40 кэВ и дозами от 6.3×10^{14} $см^{-2}$ до 1.9×10^{16} $см^{-2}$. Формирование на одном образце амплитудной и фазовой решеток позволяет исследовать структурно-фазовые переходы в имплантированном полупроводнике одновременно с измерением их температуры. Фазовая решетка является датчиком температуры образца, а по амплитудной решетке отслеживаются структурно-фазовые переходы.

Амплитудная решетка представляет собой периодическую структуру, состоящую из ячеек аморфного имплантированного кремния разделенных монокристаллическим кремнием. Данная структура из-за различия в коэффициентах отражения между аморфным R_a=0.45 и монокристаллическим $R_{кр}$=0.37 кремнием является амплитудной дифракционной решеткой для зондирующего луча He-Ne лазера (λ=0.6328 мкм). Дифракционная эффективность данной решетки зависит от разности коэффициентов отражения аморфных и кристаллических участков. В процессе ИСО коэффициент отражения аморфных участков R_a значительно изменяется по отношению к $R_{кр}$ из-за твердофазной рекристаллизации этих участков. Благодаря чему изменяются интенсивности всех дифракционных максимумов. Регистрация изменения интенсивности, какого-либо дифракционного максимума позволяет контролировать процесс твердофазной рекристаллизации. Но целесообразно регистрировать изменение интенсивности дифракционного максимума первого порядка.

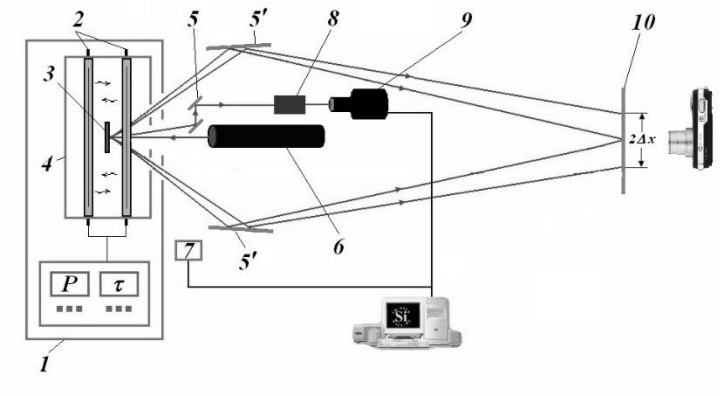


Рис. 1. - Схема экспериментальной установки лазерной диагностики твердых тел при импульсном световом облучении.1– УОЛ.П-1; 2– ксеноновые лампы вспышки; 3– образец;4– реакционная камера; 5, 5’–отражательные зеркала; 6– He-Ne лазер ЛГН-111 (λ=0.6328 мкм); 7– фотодиод ФД-7; 8– светофильтры;9– ФЭУ-84; 10– экран из матового стекла.

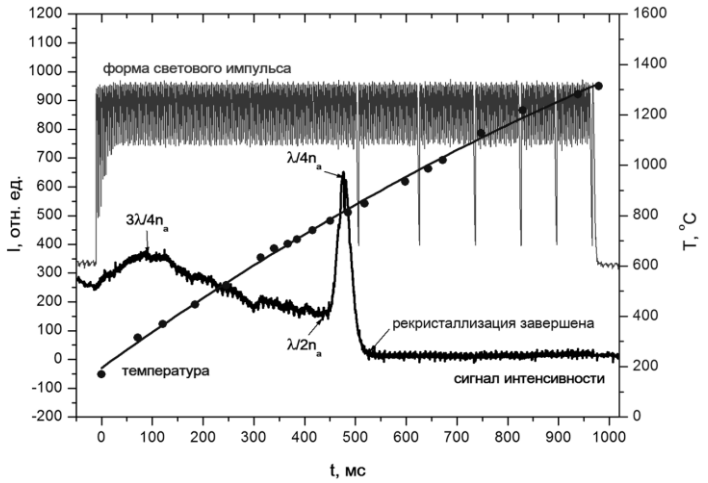


Рис. 2. - Сигнал изменения интенсивности первого максимума дифракции от амплитудной решетки (а), во время световой импульсной обработки образца импульсом света плотностью мощности 250 Вт/см^2 и длительностью 970 мс; форма светового импульса (б).

Сигнал изменения дифракционной эффективности амплитудной решетки и температуры во время световой импульсной обработки образца представлен на рис. 2.

По мере нагрева образца во время ИСО в сигнале наблюдаются ярко выраженные пики. Они характеризуют положение залегания границы раздела имплантированного и кристаллического кремния от поверхности. Момент достижения сигнала до минимального значения (t=520 мс, T= 900°C) свидетельствует о завершении процесса твердофазной рекристаллизации имплантированных участков (Рис. 2).

Автор выражает свою благодарность Я.В. Фаттахову, М.Ф. Галяутдинову и А.Л. Степанову за помощь в проведении экспериментов, подготовке и тестировании образцов, за полезные советы и обсуждения полученных результатов.

Список литература:

1. Фаттахов Я.В., Галяутдинов М.В., Львова Т.Н., Хайбуллин И.Б.// Оптика и спектроскопия. 2000. Т. 89. № 1. С. 182.
2. Магунов А.Н. Лазерная термометрия твердых тел.М.: Физматлит, 2001. 224 с.
3. Галяутдинов М.Ф., Фаррахов Б.Ф., Фаттахов Я.В., Захаров М.В.// Оптика и спектроскопия. 2009. Т. 107, № 4. С. 708.

СЕКЦИЯ 3 «ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ И КОМПОЗИЦИОННЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ»

SYNTHESIS OF CERIUM (IV)/COPPER (II) OXIDE NANOCOMPOSITES VIA SOLUTION COMBUSTION SYNTHESIS AS HIGHLY EFFECTIVE CATALYSTS FOR CARBON MONOXIDE OXIDATION

Cam T.S.

Russia, Saint-Petersburg State Institute of Technology (Technical University), camthanhson1108@gmail.com

Many different catalysts have been prepared and tested for CO oxidation. For example, noble metal catalysts such as Au/α-Fe_2O_3, Pt/SnO_2, and Pd/SnO_2 have been demonstrated to be efficient on CO oxidation. However, due to the limited availability, high cost and sensitivity to sulfur poisoning of noble metals, more and more researchers are focusing on new catalysts containing cheaper metals (for example nanocomposite CeO_2-CuO).

As one of the most promising methods for the directional synthesis of nanostructured oxide materials, an approach based on the formation of nanoparticles in the solution combustion synthesis (SCS) is increasingly

being considered in recent years. Using this method allows to obtain nanoscale oxide particles with a both amorphous and crystalline structure, and also provides a high dispersion of the product.

This study focuses on the effect of fuel in the SCS method on the formation, structure, specific surface area, and the catalytic activity of CeO_2-CuO catalysts for CO oxidation. Such information can support the progress of CeO_2-CuO catalysts for low-temperature oxidation of CO.

The catalysts were synthesized according to the following redox reactions, the fuels used were urea (CH_4N_2O), citric acid ($C_6H_8O_7$), ascorbic acid ($C_6H_8O_6$), glucose ($C_6H_{12}O_6$), urotropine ($C_6H_{12}N_4$), and glycine ($C_2H_5NO_2$):

Glycine:	$16C_2H_5NO_2+6Ce(NO_3)_3+6Cu(NO_3)_2 = 6(CeO_2\text{-}CuO)+32CO_2\uparrow+23N_2\uparrow+40H_2O\uparrow$	(1)
Citric acid:	$8C_6H_8O_7+6Ce(NO_3)_3+6Cu(NO_3)_2 = 6(CeO_2\text{-}CuO)+48CO_2\uparrow+15N_2\uparrow+32H_2O\uparrow$	(2)
Urea:	$8CH_4N_2O+2Ce(NO_3)_3+2Cu(NO_3)_2 = 2(CeO_2\text{-}CuO)+8CO_2\uparrow+13N_2\uparrow+16H_2O\uparrow$	(3)
Glucose:	$2C_6H_{12}O_6+2Ce(NO_3)_3+2Cu(NO_3)_2 = 2(CeO_2\text{-}CuO)+12CO_2\uparrow+5N_2\uparrow+12H_2O\uparrow$	(4)
Urotropine:	$4C_6H_{12}N_4+6Ce(NO_3)_3+6Cu(NO_3)_2 = 6(CeO_2\text{-}CuO)+24CO_2\uparrow+23N_2\uparrow+24H_2O\uparrow$	(5)
Ascorbic acid:	$12C_6H_8O_6+10Ce(NO_3)_3+10Cu(NO_3)_2 = 10(CeO_2\text{-}CuO)+72CO_2\uparrow+25N_2\uparrow+48H_2O\uparrow$	(6)

The steps of synthesis are as follows (amount of reactants was taken in the stoichiometric ratio): first, the fuel was dissolved in the minimum volume of distilled water; next, to this solution cerium (III) nitrate and copper (II) nitrate were added; then, the solution was mixed until complete dissolution of all components; after that, the resulting solution was heated to boiling in a steel dish and kept until the water was completely evaporated from the solution; finally, the reaction mixture foamed, ignited and burned with the formation of the brown friable product. Product yield was 85.0, 80.0, 66.7, 57.0, 37.7, and 20.0% when using urea, citric acid, ascorbic acid, glucose, urotropine, and glycine, respectively.

The obtained product was calcined at 500°C for 2 hours to remove the carbonaceous deposits and get a stable catalyst; then final powders were analyzed using a complex of physicochemical methods of analysis (EDXA, XRD, FTIR, SEM, and N_2 adsorption/desorption isotherms methods) and tested for the process of CO oxidation. In this study, we synthesized 6 different samples corresponding to the use of 6 different fuels. To simplify comparison and concise purpose, we will henceforth call these 6 produced CeO_2-CuO catalysts by the name of the fuel used, namely urea, glycine, ascorbic acid, citric acid, glucose, and urotropine-catalyst.

The results of the elemental analysis show that the samples were very clean, as evidenced by the presence of 3 elements Ce, Cu, and O in the obtained energy-dispersive X-ray spectra and the atomic ratio of Ce:Cu nearly equals to the stoichiometric ratio 1:1 for all samples. The results of SEM show that the samples have spherical structures (isometric or foamy) with uniform size distribution (table 1).

The XRD results of the catalysts show that cerium dioxide phase in all samples has obvious diffraction peaks, which refer to crystalline CeO_2 with a cubic fluorite-type structure (space group of $Fm\bar{3}m$). For the copper oxide phase, part of the peak shows the structure in the form of a monoclinic structure (space group of C12). In addition, the appearance of amorphous copper oxide phase (am-CuO) is also observed, which indicates that part of the am-CuO dispersed on the CeO_2 surface, and could not form crystalline phase. The change in the amount of am-CuO in different samples (table 1) can be explained to the complex formation in different form between fuel and metal cations and due to the different combustion temperature in the synthesis process.

The average crystallite size (D) are calculated by the Scherer's equation for each phase of oxides (D_{CuO} *and* D_{CeO_2}), the deviation due to the calculation is estimated at ± 2 nm (table 1).

The functional groups of the prepared catalysts are indicated by the FTIR spectra. The wavenumber of the peaks in the region of 375–405 cm^{-1} can be attributed to the vibrations of ν_{Ce-O} bonds, and ν_{Cu-O} bonds in the region of 465–485 cm^{-1}. Furthermore, adsorbed δ_{H-O-H} water bonds (1618–1637 cm^{-1}) and ν_{O-H} hydrogen bonds (3421–3434 cm^{-1}) are present on the catalyst surface, which indicate the amount of moisture absorbed by the samples in the air. The vibrations of ν_{C-H} bonds (2854–2971 cm^{-1}), δ_{H-C-H} (1356–1386 cm^{-1}), and ν_{C-O} (1085–1095 cm^{-1}) also appear, which indicates traces of ethanol used to clean the experimental instruments and equipment.

The porous structure of the CeO_2-CuO catalysts was evaluated by N_2 adsorption and desorption at 77K. The N_2 isotherms reveal that all catalysts have a type IV isotherm, which indicates polymolecular adsorption on porous adsorbents. Furthermore, the distribution of pore diameter shows that the pore size of most samples is stored in the mesoporous range of 20÷50 nm.

The specific surface area S_{BET} values and the total pore volumes V_{DFT} are calculated by the *Brunauer-Emmett-Teller (BET) theory* and *Density Functional Theory (DFT)*, respectively (table 1). The highest specific surface area belongs to the case of the urea-catalyst, from which it can be said that urea promises to be more efficient for CO oxidation than the fuels used.

The order of catalytic activity for all catalysts is shown in table 1. Among these catalysts, urotropine-catalyst exhibits the lowest activity with a temperature of CO conversion at 50% (T_{50}) is 153°C, meanwhile, urea-catalyst is the most active with T_{50} at 120°C.

Table 1. - The results of analyzed physicochemical methods for synthesized samples

Samples	Ce:Cu, %	am-CuO, %	D_{CeO_2}, nm	D_{CuO}, nm	S_{BET}, m^2/g	V_{DFT}, cm^3/g	T_{50}, ^0C
Urea-catalyst	55.2:44.8	27.4	6.1	9.0	21.7	0.031	120
Glycine-catalyst	51.6:48.4	15.4	13.7	7.8	13.3	0.023	122
Ascorbic-catalyst	51.9:48.1	0.2	11.5	12.9	14.9	0.034	127
Citric-catalyst	55.9:44.1	12.3	30.1	13.9	12.6	0.021	133
Glucose-catalyst	50.8:49.2	12.8	35.7	15.0	5.6	0.013	152
Urotropine-catalyst	49.9:50.1	10.9	13.6	13.8	7.7	0.019	153

It can be observed that the catalytic activity of the samples is highly related to their S_{BET}, which means that with increasing specific surface area, the activity also increases. The ascorbic acid-catalyst has the S_{BET} larger than the glycine-catalyst, but the activity is lower, which can be explained by the fact that the average crystallite size of CuO in ascorbic acid-catalyst is larger than in the glycine-catalyst. The oxidation of CO greatly affected by catalyst crystallite size and generally the CO oxidation extent increase with reducing the crystallite size of the catalyst. The atomic ratio of Cu:Ce in catalysts appears to play an important role in the oxidation of CO, which is proved in the case of urotropine-catalyst when the atomic molar ratio of Cu is the highest, it gives us the lowest potential for catalytic activity. On this basis, it can be said that the 1:1 ratio of cerium and copper is not the best optimal ratio for CeO_2-CuO catalysts combusted by the SCS method, therefore we will consider this issue in the next survey.

Thus, due to the promising advantage of low cost and high activity on CO oxidation, the CeO_2-CuO catalysts are expected to replace the expensive noble metal catalysts in the future.

Acknowledgments

The author would like to thank the supervisor, Ph.D. Popkov Vadim Igorevich, for active assistance in the discussion and processing of the results of this study.

The author gratefully acknowledges the technical support extended by Saint-Petersburg State Institute of Technology (Moskovsky Ave, 26, Saint-Petersburg, 190013, Russia).

Abbreviated letters

EDXA (Energy Dispersive X-ray Analysis); XRD (X-ray Powder Diffraction); FTIR (Fourier Transform Infrared spectroscopy); SEM (Scanning Electron Microscopy).

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ПОРОШКОВ $LaNiO_3$

Адршина Е.А.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, elena-adrshina@mail.ru

Функциональными называют материалы, обладающие совокупностью свойств, позволяющих использовать их для создания специализированных изделий и устройств. Это могут быть материалы с особыми физическими свойствами: электрическими, магнитными, тепловыми, оптическими, пьезоэлектрическими и др. К функциональным материалам относятся аккумуляторы энергии, накопители водорода, катализаторы, сенсорные материалы – преобразователи того или иного внешнего воздействия в электрические сигналы или изменяющие свои размеры, фотоэлектрические, пьезоэлектрические и т.д.

Из многочисленного ряда функциональных материалов широкое применение находит пьезосегнетоэлектрическая керамика. [1] Широко используемая в радиоэлектронике, гидроакустике и

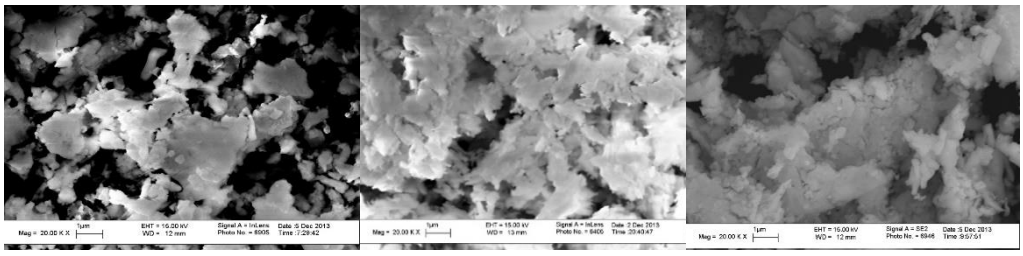
бытовой технике сегнето- и пьезоэлектрическая керамика, благодаря своей уникальной способности реагировать на любое физическое воздействие, является особым классом специальных керамических материалов, для изготовления которых применяют различные технологические процессы. [2] Исходным сырьём для получения пьезокерамики служат искусственно синтезированные химические соединения, являющиеся сегнетоэлектриками.

В настоящее время наиболее распространены различные типы сегнетоэлектрической керамики — однофазные керамические материалы на основе отдельных соединений, двойных или тройных твёрдых растворов. Замещая ионы можно менять магнитные свойства, электропроводность и получать материалы с заданными параметрами. Склонность к образованию твёрдых растворов с неограниченной растворимостью, используют для корректировки параметров сегнетокерамических материалов. Твердые растворы на основе ортоникелата лантана $La_{1-x}Sr(Ca)_xNiO_3$ имеют большой интерес благодаря своим уникальным свойствам. При введении малого количества модифицирующих добавок структура керамики на основе твёрдых растворов изменяется незначительно, в то время как электрофизические характеристики изменяются существенно (в некоторых случаях на порядок). Этим объясняется множество разработанных составов для различных практических применений. Существует взаимосвязь состава, структуры, условий получения кислородсодержащих соединений (твердых растворов) с электрофизическими свойствами пьезокерамики. Также большое влияние на электрофизические параметры оказывает однородность микроструктуры.

Золь-гель методом [3] синтезировали порошки составов: $LaNiO_3$ (LNO), $La_{0,8}Ca_{0,2}NiO_3$ (LCN), $La_{0,8}Sr_{0,2}NiO_3$ (LSN). Под этой технологией понимают совокупность стадий, включающих приготовление раствора прекурсора, последовательный перевод его сначала в золь, а затем в гель (за счет процессов гидролиза и конденсации), последующие высушивание и термообработку продукта.

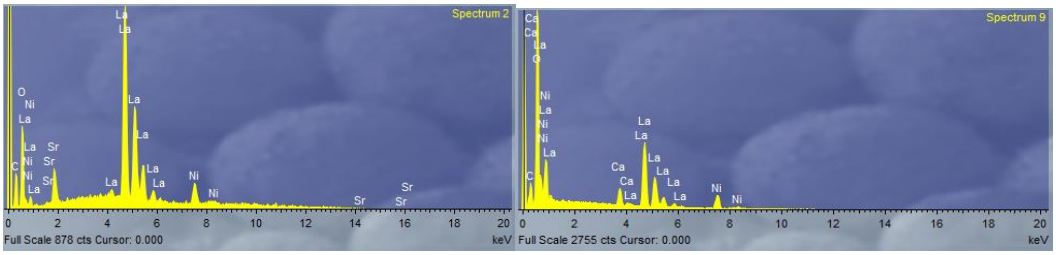
Фазовый состав порошков определяли методом рентгенофазового анализа на приборе Bruker D8 Advance. Исследование микроструктуры образцов проводили на растровом электронном микроскопе с автоэмиссионным источником LEO SUPRA 50VP (Carl Zeiss, Германия), определение коэффициента термического расширения – на электронной дилатометрической установке NETZSCH DIL 402 PC. Измерения проводились на образцах в форме балок длинной от 25 мм до 20 мм, при нагреве образцов до 1000 ºС. Измерение электропроводности образцов в форме брусков 4 мм × 4 мм × 40 мм осуществляли четырехзондовым методом на постоянном токе. По данным РФА, образцы $LaNiO_3$, обожженных при 850°С с выдержкой 1 час при конечной температуре, являются однофазными продуктами. В ходе работы установлено, что по данным РФА никелат лантана кристаллизуется в ромбической структуре, размеры кристаллов составляли от 5 до 10 мкм. Внедрение в структуру перовскита LNO ионов Ca^{2+} и Sr^{2+} привело к образованию неоднородного материала с явными признаками наличия отдельных оксидов с размером кристаллов 10-15 мкм.

Элементный анализ керамики составов $La_{0,8}Sr_{0,2}NiO_3$ и $La_{0,8}Ca_{0,2}NiO_3$ показал отсутствие примесей и равномерное распределение компонентов. Необходимо отметить, что в керамике обнаружены области твердых растворов лантакальцевого никилата с разным содержанием кальция и стронция.



(а) (б) (в)

Рис. 1. – Микрофотография порошка состава $LaNiO_3$ (а), $La_{0,8}Sr_{0,2}NiO_3$ (б), $La_{0,8}Ca_{0,2}NiO_3$(в). Температура синтеза 850°С. Увеличение 20000х



(а) (б)

Рис. 2. – Элементный анализ керамики состава $La_{0,8}Sr_{0,2}NiO_3$ (а), и $La_{0,8}Ca_{0,2}NiO_3$(б). Температура синтеза 850°С. Температура спекания 1400°С

Керамика на основе никелата лантана обладает электропроводностью – 50,19 См*см$^{-1}$ при 900°С. В общем виде при введении добавки Ca^{2+} и Sr^{2+} значение электропроводности керамики возрастает, так электропроводность состава $La_{0,8}Ca_{0,2}NiO_3$ – 69,65 См*см$^{-1}$ (при 900°С), а состав $La_{0,8}Sr_{0,2}NiO_3$ – 67,87 См*см$^{-1}$ (при 900°С). В результате проведенного эксперимента установлено, никелат и легированные никелаты начинают проявлять свойства проводников от 200 °С до 900 °С. $La_{0,8}Ca_{0,2}NiO_3$ обладает самым высоким значением электропроводности из всех изученных составов.

Работа выполнена по государственному заданию № 075-00746-19-00.

Автор выражает благодарность за оказанную помощь следующим сотрудникам: к.т.н. Стрельниковой С.С., к.т.н. Анохину А.С., к.т.н. Ашмарину А.А., к.х.н. Федорову С.В., к.х.н. Коновалову А.А.

Список литературы:

1.Белая книга по нанотехнологиям: Исследования в области наночастиц, наноструктур и нанокомпозитов в Российской Федерации. -: Издательство ЛКИ, 2008.- 344с.

2. О.Л. Хасанов, З.Г. Бикбаева. Наноструктурная керамика. Порошковые технологии компактирования. Конструкционных материалов. Томск – 2009. - 5с.

3. Анохин А.С., Стрельникова С. С., Адршина Е.А., Щикальцова В.И., Ашмарин А.А. и др. Золь-гель синтез порошков $LaMO_3$ сложного состава с применением поливинилпирролидона //Сб. Третья международная конференция стран СНГ “Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем” «Золь-гель 2014» 8-12 сентября 2014 г. г. Суздаль, Рос.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК ГЛИКОЛЕЙ НА АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ ГИДРООБЕССЕРИВАНИЯ $NiMoP/Al_2O_3$ КАТАЛИЗАТОРОВ

Власова Е.Н.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Новосибирский национальный исследовательский государственный университет” (НГУ), evgenia@catalysis.ru

Традиционными катализаторами гидрообессеривания (HDS) нефтяных фракций являются промотированные кобальтом или никелем сульфиды молибдена, нанесенные на алюмооксидные носители. Постоянно ужесточающиеся требования к качеству моторных топлив и потребность в переработке более тяжелого сырья, такого как тяжелая нефть, вторичные дистилляты и возобновляемое сырье, стимулируют разработку более активных катализаторов гидроочистки. Одной из важных стадий в приготовлении катализаторов гидроочистки является стадия активации, сульфидирование, которая проводится непосредственно перед испытаниями катализаторов с целью перевода из оксидной формы в активное сульфидное состояние. Сульфидирование определяет будущую структуру активного компонента катализатора и его каталитические свойства. Известно, что введение органических добавок, таких как хелатные лиганды и гликоли, в процессе приготовления катализаторов приводит к увеличению активности в реакции гидрообессеривания. Чтобы лучше понять процессы, связанные с получением более активных катализаторов гидроочистки, в данной работе было исследовано влияние различных гликолей на структуру $NiMo(P)/Al_2O_3$ катализаторов в оксидном состоянии и особенности их сульфидирования.

$NiMoP/Al_2O_3$ катализаторы готовили методом пропитки алюмооксидных гранул, имеющих в поперечном сечении форму трилистника размером 1,2 мм (производство ЗАО «Промышленные катализаторы", г. Рязань). В качестве исходных соединений использовали оксид молибдена MoO_3 («ч», Вектон, Россия), гидроксид никеля $Ni(OH)_2$ («ч.д.а», Acros Organics, США), ортофосфорную кислоту H_3PO_4 («о.с.ч.», Вектон, Россия). После растворения всех компонентов в пропиточный раствор вводили соответствующий гликоль (ЭГ, ДЭГ, ТЭГ). Молярное отношение гликоль/Mo составляло 0,75. Эксперименты проводили в проточном реакторе. В качестве сырья использовали прямогонную дизельную фракцию (содержание серы ~ 0,9 масс.%). Тестирование катализаторов в реакциях гидроочистки ПДФ проводили при давлении водорода 3,5 МПа, Т – 330-340°С, ОСПС - 2 $ч^{-1}$ и соотношении H_2/сырьё - 300 $Нм^3/м^3$. Перед проведением экспериментов катализаторы сульфидировали прямогонной дизельной фракцией, содержащей дополнительно 0,6 масс.% серы в виде диметилдисульфида (ДМДС), при объемной скорости подачи смеси 2,0 $ч^{-1}$, соотношении водород/сырье – 300 $Нм^3/м^3$, давлении водорода – 3,5 МПа. Сульфидирование проводили в два этапа: при температуре 240°С в течение 8 часов, при температуре 340°С в течение 6 часов, скорость увеличения температуры между этапами составляла 25°С в час.

Содержание серы определяли с помощью рентгенофлуоресцентного анализатора Lab-X 3500SCl. Количество азота в продуктах определяли на анализаторе азота ANTEK 9000NS с использованием стандартных процедур ASTM D 5762.

Химический анализ катализаторов выполнен методом атомно-адсорбционной спектроскопии на атомно-эмиссионном спектрометре "Optima 4300 DV" (Perkin Elmer). Для охарактеризования катализаторов использовали ряд физико-химических методов: ПЭМ, РФА, ^{27}Al и ^{31}P ЯМР спектроскопия.

Перечень, химический состав катализаторов, используемых в работе, и их каталитическая активность представлены в Таблице 1. Введение гликолей в пропиточный раствор приводит к увеличению активности в реакции гидрообессеривания $NiMoP/Al_2O_3$ катализаторов в процессе гидроочистки прямогонной дизельной фракции (ПДФ) в следующем ряду ТЭГ< ЭГ< ДЭГ.

Табл. 1. – Перечень, химический состав и каталитическая активность образцов (*давление водорода 3,5 МПа, Т – 330°С,H_2/сырье – 300 $Нм^3/м^3$, ОСПС - 2 $ч^{-1}$)

Образец	Mo, масс.%	Ni, масс.%	P, масс.%	k*, $ч^{-1}$ $ppm^{-0.6}$
$NiMoP/Al_2O_3$ (без добавок)	13,4	3,4	2,0	0,031
$NiMoP$-ЭГ/Al_2O_3	13,1	3,4	1,9	0,067
$NiMoP$-ДЭГ/Al_2O_3	13,2	3,5	1,6	0,086
$NiMoP$-ТЭГ/Al_2O_3	13,3	3,3	1,8	0,039

Анализ изменения концентраций диметилдисульфида (ДМДС) и продуктов его разложения в процессе сульфидирования позволил установить, что использование гликолей при приготовлении $NiMoP/Al_2O_3$ катализаторов замедляет разложение ДМДС и образование сероводорода, необходимого для получения высокоактивной сульфидной фазы, что приводит к уменьшению разницы в температурах сульфидирования никеля и молибдена. Более высокую активность $NiMoP$-ДЭГ/Al_2O_3 и $NiMoP$-ЭГ/Al_2O_3 образцов в сравнении с $NiMoP$-ТЭГ/Al_2O_3 можно объяснить более медленной скоростью разложения ТЭГ в процессе формирования сульфидной фазы. В то же время, более низкая активность $NiMoP$-ЭГ/Al_2O_3 по сравнению с $NiMoP$-ДЭГ/Al_2O_3 возможно связана с уменьшением скорости разложения метилмеркаптана CH_3SH до сероводорода в присутствии ЭГ.

Согласно данным РФА, на рентгенограммах всех образцов наблюдается интенсивный пик в малоугловой области 7-8° по 2θ (рис. 1). Вклад нанесенных компонентов можно проследить по разностным кривым интенсивности между отнормированными рентгенограммами катализаторов и носителя (РКИ) (рис. 2). Наибольший сдвиг пика наблюдается при введении в систему добавок ДЭГ и ТЭГ, что свидетельствует о формировании дополнительного нового соединения.

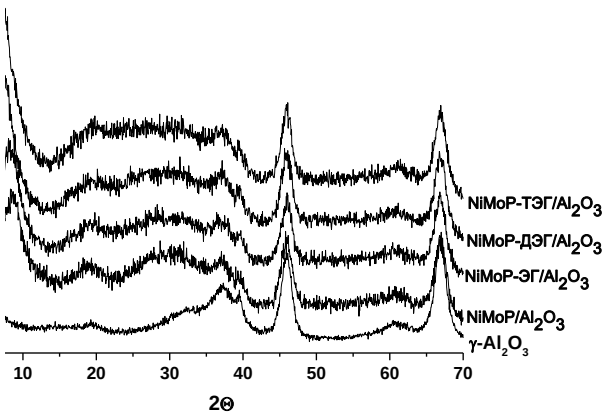


Рис.1 – Порошковые дифракционные картины образцов высушенных $NiMoP/Al_2O_3$ катализаторов и материала носителя

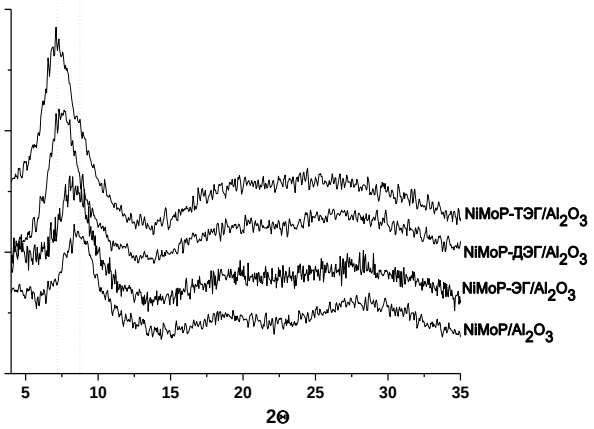


Рис.2 – РКИ образцов высушенных $NiMoP/Al_2O_3$ катализаторов

Анализ данных РФА и ^{27}Al и ^{31}P ЯМР спектроскопии, позволяет предположить, что добавки гликолей предотвращают взаимодействие дифосфопентамолибдата ($H_xP_2Mo_5O_{23}^{(6-x)-}$), присутствующего в пропиточном растворе [1], с ОН-группами на поверхности оксида алюминия. В результате не наблюдается образования гетерополианионов со структурой Андерсона ($Al(OH)_6Mo_6O_{18}^{3-}$), присутствие которых негативно сказывается на активности конечного катализатора.

Выражение благодарности:

Нуждину А.Л. за помощь в приготовлении катализаторов, проведении испытаний и интерпретации результатов;

Бухтияровой Г.А. за полезные дискуссии и помощь в интерпретации результатов;

Яковлеву И.В. за проведения ЯМР анализа и интерпретацию полученных результатов;

Пахаруковой В.П. за проведения РФА анализа и интерпретацию полученных результатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, проект № 14.575.21.0128, уникальный идентификатор проекта – RFMEFI57517X0128.

Список литературы:

Nuzhdin A. L. et al. Effect of Mono-, Di-, and Triethylene Glycol on the Activity of Phosphate-Doped $NiMo/Al_2O_3$ Hydrotreating Catalysts //Catalysts. – 2019. – Т. 9. – №. 1. – С. 96.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ТКЛР ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ $NbSi_2$ И МЕТОДА СИНТЕЗА КЕРАМИКИ $(Mo_{1-X}Nb_X)Si_2$

Гуменникова Е.А.

Россия, Москва, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова Российской академии наук, gum.e@yandex.ru

На сегодняшний день основное применение дисилицид молибдена ($MoSi_2$) нашел при изготовление высокотемпературных нагревательных элементов работающих в атмосфере воздуха до 1800°С [1]. Только нагревателями его применение не ограничивается, в работе [2] было показано, что покрытие из дисилицида молибдена повышает твердость ниобиевого сплава и способствует повышению стойкости его к окислению. В перспективе подобные покрытия могут повысить живучесть лопаток турбины в реактивных двигателях, а следовательно повысят их ресурс.

В данной работе было проведено исследование влияние концентрации дисилицида ниобия на свойства композитной керамики $(Mo_{1-x}Nb_x)Si_2$ (где $0 \leq x \leq 1$). В качестве исходных материалов использовали порошки двух видов: полученные методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) из оксидов Mo и Nb и из смеси двух дисилицидов. Смеси дисилицидов были изготовлены из коммерческих $MoSi_2$ и $NbSi_2$ (ООО «Плазмотерм»). Методом горячего прессования при 1750°С в течение 60 минут в атмосфере Ar были получены серии образцов для исследования электрофизических и физико-механических свойств композитов $(Mo_{1-x}Nb_x)Si_2$

(0≤x≤1 с шагом 10 мас.%), а также иследованно влияние способа получения исходных порошков на ТКЛР и удельное электрическое сопротивление.

ТКЛР был измерен на высокоточном дилатометре в токе Ar от комнатной температуры до 1600°C, скорость съемки 10°C/мин. Полученная зависимость представленна на графике (рис.1). Для твердофазной смеси дисилицидов значения ТКЛР композита $(Mo_{1-x}Nb_x)Si_2$ в диапазоне концентраций 0 ≤x≤0,3 растут, далее значение ТКЛР выходит на плато, а для СВС порошков с ростом концентрации $NbSi_2$ ТКЛР линейно уменьшается, разница в поведение кривых очевидно связана с равномерностью растворения дисилицидов друг в друге и образованием твердого раствора. В работе [3] было показано, что для СВС композитов $(Mo_{1-x}Nb_x)Si_2$ наблюдается изменение параметров кристаллической решетки при увеличение содержания $NbSi_2$. В этом случае РФА наблюдает только гексагональную решетку дисилицида ниобия, в то время как для твердофазной смеси РФА независимо от содержания фиксирует две фазы тетрагональную фазу дисилицида молибдена и гексагональную фазу дисилицида ниобия. Именно с этим мы связываем равномерное снижение ТКЛР с ростом концентрации дисилицида ниобия.

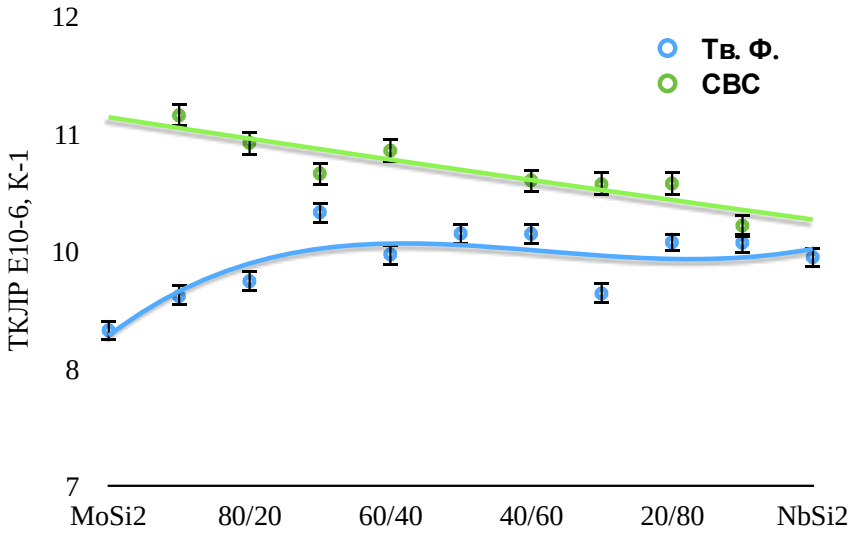


Рис. 1. - Зависимость ТКЛР композита $(Mo_{1-x}Nb_x)Si_2$ от концентрации $NbSi_2$ (0≤x≤1) А – твердофазная смесь дисилицидов Б – СВС порошок

В работе были проведены исследования зависимости ТКЛР. Обнаружено, что значения ТКЛР композита из СВС порошков выше, чем для твердофазной смеси дисилицидов. Разница в поведение кривых, вероятно, связана с равномерностью растворения дисилицидов друг в друге.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант Мол_а 18-38-00327). Автор выражает глубокую благодарность сотруднику ИСМАН РАН к.т.н. Милосердову П.А. за синтез исходных компонентов и за плодотворное обсуждение результатов. Автор благодарит ООО «Плазмотерм» за предоставление исходных материалов. Автор выражает особую благодарность заведующему лаборатории 33 д.х.н. Каргину Ю.Ф. и к.т.н. Титову Д.Д. за ежедневную помощь и наставление в работе.

Список литературы

1. *https://www.kanthal.com/*
2. Xiao L., Abbaschian R. Interfacial modification of Nb/$MoSi_2$ composites and its effects on fracture toughness //Materials Science and Engineering: A. – 1992. – Т. 155. – №. 1-2. – С. 135-145
3. Titov D. D. et al. The sintering process difference of $MoSi_2$, $NbSi_2$ and $(Mo_{1-x}, Nb_x)Si_2$ solid solution //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2018. – Т. 1134. – №. 1. – С. 012058.

ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ $NbSi_2$ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КЕРАМИКИ $(Mo_{1-X}Nb_X)Si_2$

Данилин К.Д.

Россия, Москва, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова Российской академии наук, dankir98@yandex.ru

В современном мире керамика находит обширное применение во всех областях промышленности. Композиты с добавление силицидов используются для создания теплонагруженных изделий, которые могут применяться в авиационной и энергетической промышленности.

В работе были проведены исследования влияния содержания $NbSi_2$ на физико-механические свойства композиционной керамики в системе $(Mo_{1-x}Nb_x)Si_2$. Были приготовлены керамические образцы методом горячего прессования из 2 видов порошков: первый готовили из смеси двух коммерческих дисилицидов ($MoSi_2$+$NbSi_2$), далее будет обозначаться «смесь», второй получали из оксидов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, далее СВС.

Предварительно подготовленные образцы в форме балочек испытывали на прочность методом трёхточечного изгиба на разрывной машине Instron. Результаты приведены на графике (рис. 1)

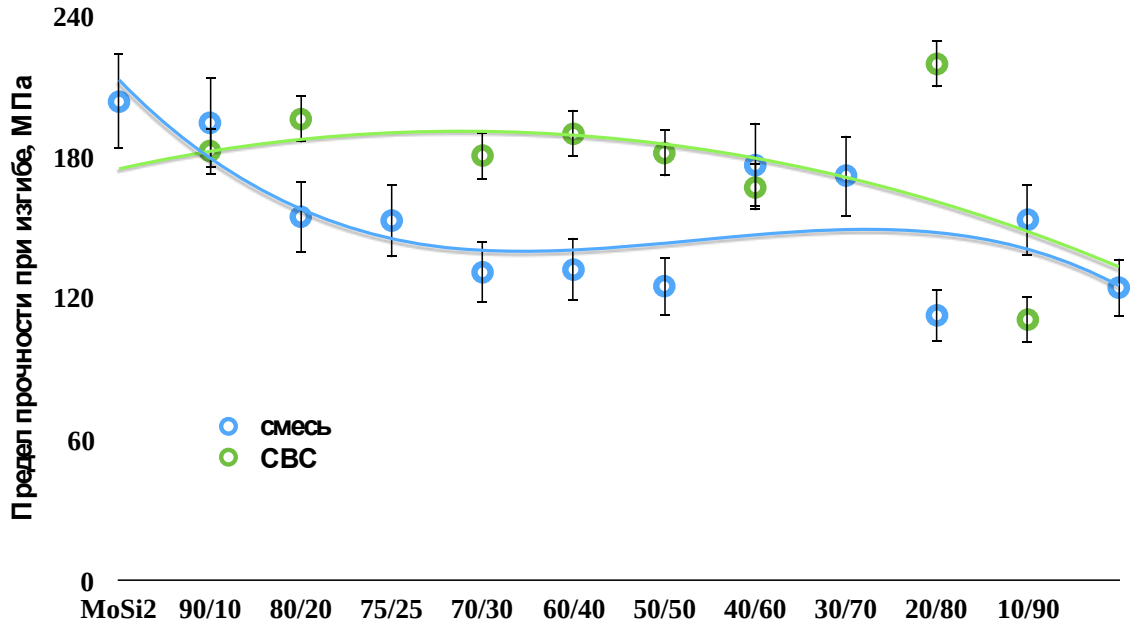


Рис 1. - Зависимость предела прочности при изгибе от содержания $NbSi_2$ в композите $(MoNb)S_{i2}$ из А-твердофазового порошка и Б – СВС порошка

Анализ результатов показал, что образцы из СВС порошка имеют предел прочности выше, чем из твердофазной смеси, соответственно 180 МПа и 130 МПа. Причем в обоих случаях наблюдается постепенно снижение предела прочности с увеличением содержания дисилицида ниобия. По-видимому, это связано с низкой прочностью зерна дисилицида ниобия. Анализ микроструктуры сколов показал, что твердофазные образцы имеют неравномерную структуру с островным скоплением фазы обогащенной дисилицидом молибдена или ниобия, что приводит к снижению предела прочности композита (рис. 2). Из рисунка видно, что разрушение идет по зерну дисилицида, следовательно, прочность самого композита будет определятся в первую очередь прочностью зерна [4,5].

В работе [6] было показано, что для СВС композитов $(Mo_{1-x}Nb_x)Si_2$ наблюдается изменение параметров кристаллической решетки при увеличение содержания $NbSi_2$. В этом случае РФА наблюдает только гексагональную решетку дисилицида ниобия, в то время как для твердофазной смеси РФА независимо от содержания фиксирует две фазы тетрагональную фазу дисилицида молибдена и гексагональную фазу дисилицида ниобия. Именно с этим мы связываем повышенные значения предела прочности СВС образцов относительно твердофазных.

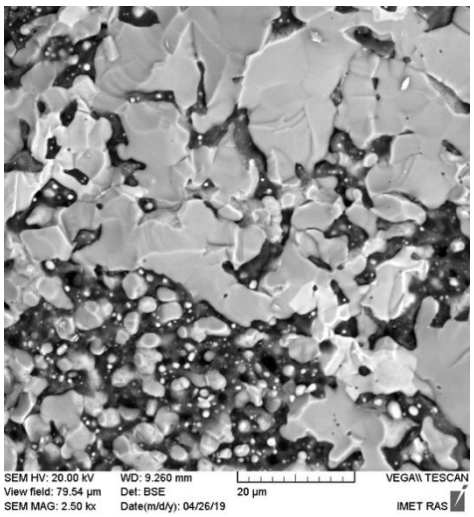


Рисунок 2. Микростурктура скола $(Mo_{0,5}Nb_{0,5})Si_2$ твердофазного образца

Выводы

В работе были проведены исследования зависимости предела прочности при изгибе от содержания дисилицида ниобия в композите $(Mo_{1-x}Nb_x)Si_2$, полученных из СВС порошков и твердофазной смеси двух дисилицидов. Исследования показали, что прочность композитов, изготовленных из СВС порошков выше, по сравнению с образцами из твердофазных порошков. Это может объясняться изменением кристаллической решетки у СВС образцов с увеличением концентрации $NbSi_2$ и неравномерным распределением гексагонального $NbSi_2$ между тетрагональными кристаллами $MoSi_2$.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант Мол_а 18-38-00327). Автор выражает глубокую благодарность сотруднику ИСМАН РАН к.т.н. Милосердову П.А. за синтез исходных компонентов и за плодотворное обсуждение результатов. Автор благодарит ООО «Плазмотерм» за предоставление исходных материалов. Автор выражает особую благодарность заведующему лаборатории 33 д.х.н. Каргину Ю.Ф. и к.т.н. Титову Д.Д. за ежедневную помощь и наставление в работе.

Список литературы

1. Гузман И.Я. Химическая технология керамики: Учебное пособие // Москва, 2003. 514 с.
2. Yao Z., Stiglich J., Sudarshan T. S. Molybdenum silicide based materials and their properties //Journal of Materials Engineering and Performance. – 1999. – Т. 8. – №. 3. – С. 291-304.
3. Govindarajan S. et al. Synthesis of molybdenum disilicide on molybdenum substrates //Surface and Coatings Technology. – 1995. – Т. 76. – С. 7-13.
4. Vasudevan A.K., Petrovic J.J. A comparative overview of molybdenum disilicide composites //Materials Science and Engineering: A. – 1992. – Т. 155. – №. 1-2. – С. 1-17.
5. Hagihara K. et al. Effect of additional elements on fracture toughness of $(Mo_{0.85}Nb_{0.15})Si_2$ C40/C11b lamellar-structured crystals //Materials Letters. – 2016. – Т. 177. – С. 99-103.
6. Titov D.D. et al 2018 J. Phys.: Conf. Ser. 1134 012058

ИЗУЧЕНИЕ ПРОНИЦАЕМОСТИ ПО КИСЛОРОДУ КЕРАМИЧЕСКОГО КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ИНДИЯ И ВИСМУТА

Дергачева П.Е.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН), polinadergacheva@mail.ru

В настоящее время ионно-транспортные мембраны, изготовленные из высокоплотной керамики или композитов со смешанной электронно-ионной проводимостью, нашли применение в получении чистого кислорода из воздуха и других кислородсодержащих сред [1]. Однако, при длительной

эксплуатации однофазных керамических мембран их производительность падает из-за недостаточной химической и термической стабильности и необходимы новые, более долговечные мембраны на основе композиционных материалов, в которых один из компонентов является электронным, а другой – кислород-ионным проводником. Данная работа посвящена изучению композиционного мембранного материала со смешанной проводимостью, в котором в качестве ионного проводника был выбран оксид висмута с высокой кислород-ионной проводимостью, а в качестве электронного – твердые растворы на основе оксида индия, химически и термически совместимые с Bi_2O_3 [2].

Был осуществлен синтез твердых растворов $In_{2-x}Zr_xO_{3+0,5x}$ (x = 0,005-0,075). Максимальная проводимость при 800 °С (~95 См/см) достигается для твердого раствора $In_{1,985}Zr_{0,015}O_{3,0075}$. Получен плотный керамический композит $In_{1,985}Zr_{0,015}O_{3,0075}$ – 50 об. % Bi_2O_3 со средним размером зерна 1-2 мкм. Проведены газохроматографические испытания проницаемости по кислороду этого композита при 750-825 °С. С ростом температуры и разности парциального давления кислорода по обе стороны мембраны поток кислорода возрастает, что удовлетворяет уравнению Вагнера, описывающему диффузионный характер процесса массопереноса. Так, для композита толщиной 1,7 мм при рабочей температуре 800 °С и парциальных давлениях 0,21 атм/0,017 атм поток кислорода составляет $2{,}4\cdot10^{-7}$ моль·см$^{-2}$·с$^{-1}$ при селективности кислорода к азоту j_{O2}/j_{N2} более 20, что является приемлемым показателем для его использования в качестве материала среднетемпературной (750-800 °С) ионно-транспортной мембраны. Коэффициент проницаемости по кислороду для композита $In_{1,985}Zr_{0,015}O_{3,0075}$ – 50 об. % Bi_2O_3 повышается с ростом температуры и при 800 °С достигает $1{,}6\cdot10^{-8}$ моль·см$^{-1}$·с$^{-1}$, что на 70 % превышает коэффициент проницаемости композита In_2O_3 – 50 об. % Bi_2O_3 при той же температуре [3]. Полученный коэффициент проницаемости по кислороду для данного керамического композита сопоставим с таковыми для материалов ионно-транспортных мембран – рекордсменов по кислородной производительности в средней области температур (до 800 °С) [4].

Автор благодарит зав. лаб. функциональной керамики № 31 ИМЕТ РАН д.ф.-м.н. В.В. Белоусова и научного руководителя – с.н.с., к.х.н. И.В. Кульбакина за пристальный интерес к работе.

Список литературы:

1. Zhu X., Yang W. Mixed conducting ceramic membranes: fundamentals, materials and applications. – Berlin: Springer. 2017. – 367 p.
2. Belousov V.V., Schelkunov V.A., Fedorov S.V., Kulbakin I.V., Vorobiev A.V. Oxygen-permeable In_2O_3–55 wt.% δ-Bi_2O_3 composite membrane // Electrochem. Commun. 2012. Vol. 20. P. 60 - 62.
3. Belousov V.V. Oxygen-permeable membrane materials based on solid or liquid Bi_2O_3 // MRS Commun. 2013. Vol. 3. P. 225 - 233.
4. Кульбакин И.В., Федоров С.В. Перспективный мембранный материал NiO - 30 масс.% Ag - 40 масс.% Bi_2O_3 для выделения кислорода из воздуха // ПМ 2018. №. 3. С. 12 - 18.

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В СИСТЕМЕ CeO_2-Sm_2O_3

Дюскина Д.А.

Россия, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), randkald@mail.ru

В настоящее время активное развитие получает альтернативная, водородная энергетика, т.к. все более возрастает спрос на энергетические ресурсы. Для ее дальнейшей разработки необходим поиск и создание современных материалов для электрохимических генераторов энергии. Перспективными среди них являются твердооксидные топливные элементы. Создание среднетемпературных твердооксидных топливных элементов является крайне важной задачей материаловедения на мировом уровне, поскольку при высокой рабочей температуре ТОТЭ возникают сложности при совместимости материалов электродов и электролита, что приводит к значительному увеличению их стоимости. В качестве среднетемпературных электролитов все больший интерес привлекают наноматериалы с кислород-ионной проводимостью на основе диоксида церия, позволяющие снизить рабочую температуру топливной ячейки на 300-400°С. В связи с этим, разработка новых электролитных материалов на основе систем оксидов переходных металлов, например, CeO_2-Sm_2O_3 при создании среднетемпературных топливных элементов с высокими эксплуатационными характеристиками является актуальной задачей современного материаловедения.

В работе использованы следующие методы исследования: рентгенофазовый анализ (РФА); дифференциальный термический анализ (ДТА); метод индикаторного определения активных центров [1]; измерения открытой пористости образцов определяли методом гидростатического взвешивания в соответствии с ГОСТом 473.4-81 [2]; измерение электросопротивления полученных керамических материалов проводили двухконтактным методом на постоянном токе в интервале температур 250-1000°С [3]; методом Веста-Таллана были определены числа переноса ионов и электронов керамических твердых электролитов [4, 5].

Жидкофазный синтез ксерогелей, нанодисперсных порошков состава $(CeO_2)_{1-x}(Sm_2O_3)_x$ (x=0,02; 0,05 и 0,10) был осуществлен методом совместной кристаллизации солей с ультразвуковой обработкой - рис.1.

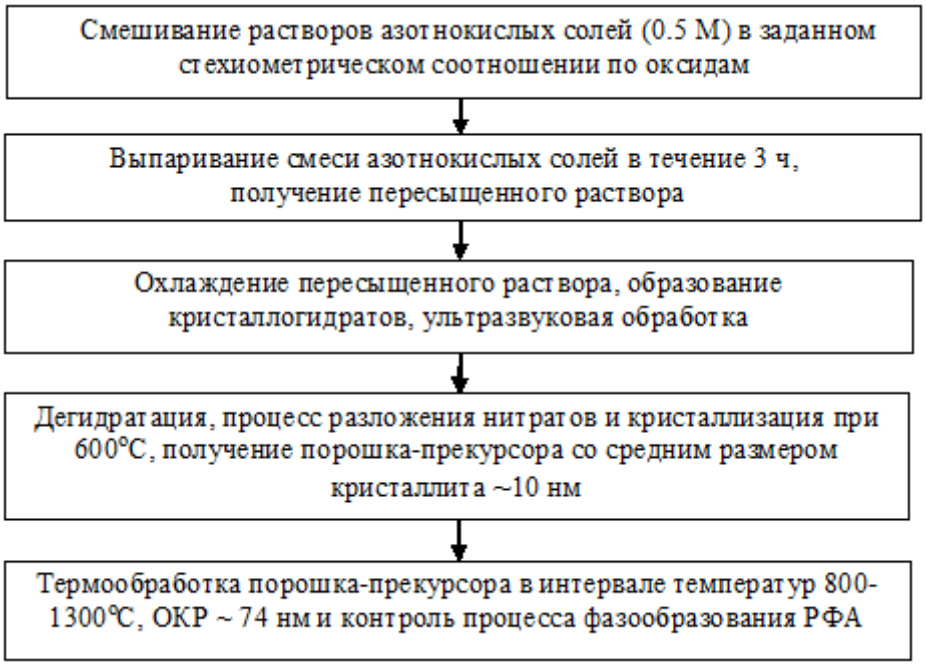


Рис. 1 – Схема синтеза нанопорошков состава $(CeO_2)_{0.90}(Sm_2O_3)_{0.10}$ методом совместной кристаллизации солей

Синтезированные высокодисперсные порошки состава $(CeO_2)_{1-x}((Sm_2O_3)_x$ (x=0,02; 0,05; 0,10) обладали средним размером кристаллитов ~ 12 нм, мезопористой структурой с размером пор в интервале 2-11 нм, общим объемом пор в интервале 0,075-0,087 $см^3/г$, площадью удельной поверхности 40-74 $м^2/г$. По результатам рентгенофазового анализа установлено, что при 600 °С в исследуемых порошках образуется кубический твердый раствор типа флюорита, со средним размером ОКР ~ 10 нм. В результате изучения функционально-химического состава поверхности синтезированных порошков-прекурсоров выявлено, что содержание поверхностных центров нелинейно зависит от количества оксида самария. Физико-химические свойства керамических материалов, полученных на основе синтезированных нанопорошков, представлены в таблице 1. Показана корреляция между микротвердостью спеченных образцов, максимальной при содержании Sm_2O_3 10%, и содержанием на поверхности исходных порошков льюисовских основных центров с pKa -0.3, соответствующих атомам кислорода, что может отражать способность материала к образованию связей при спекании за счет образования кислородных мостиков. Как следует из таблицы 1, наибольшей ионной проводимостью в диапазоне температур 500-700ºС обладают образцы, содержащие 10 мол.% Sm_2O_3: $\sigma_{700ºC} = 1{,}3\cdot10^{-2}$ См/см, числа ионного переноса t_i= 0,82-0,71 в интервале температур 300-700 ºС.

Табл. 1. – Физико-химические свойства керамических образцов состава $(CeO_2)_{0.98}(Sm_2O_3)_{0.02}$, $(CeO_2)_{0.95}(Sm_2O_3)_{0.05}$ и $(CeO_2)_{0.90}(Sm_2O_3)_{0.10}$

Состав	$\rho_{расч}$, $г/см^3$	$\rho_{экс}$, $г/см^3$	$\sigma_i\cdot10^{-2}$,* $См\cdot см^{-1}$ (700°С)	Микротвердость HV, ГПа (дов. вероятность p=0,9)	Структура	P, % (открытая пористость)

$(CeO_2)_{0.98}(Sm_2O_3)_{0.02}$	7,05	6,95	0,4	5,84±0,34	F	4,7
$(CeO_2)_{0.95}(Sm_2O_3)_{0.05}$	6,82	6,67	0,7	5,13±0,30	F	2,3
$(CeO_2)_{0.90}(Sm_2O_3)_{0.10}$	6,73	6,60	1,3	6,60±0,60	F	6,0

Достигнутый эффект обусловлен образованием подвижных кислородных вакансий, обеспечивающих ионную проводимость электролитов в системе CeO_2–Sm_2O_3 при гетеровалентном замещении катионов Ce^{4+} на Sm^{3+}, а также увеличением содержания кислорода и протонодонорных кислотных гидроксильных групп на поверхности материала.

Керамические наноматериалы по своим механическим и электрофизическим свойствам перспективны в качестве твердооксидных электролитов среднетемпературных топливных элементов.

Автор выражает благодарность Калининой М.В., Ковалько Н.Ю., Мякину С.В., Христюку Н.А., Шиловой О.А.

Список литературы:

1. Сычев М.М., Минакова Т.С., Слижов Ю.Г., Шилова О.А. Кислотно-основные характеристики поверхности твердых тел и управление свойствами материалов и композитов // СПб: Химиздат. – 2016. – 271 с.
2. ГОСТ 473.4-81 Изделия химически стойкие и термостойкие керамические. Метод определения кажущейся плотности и кажущейся пористости // Москва: Издательство стандартов. – 1981.
3. Арсентьев М. Ю., Тихонов П.А., Калинина М.В., Цветкова И.Н., Шилова О.А. Синтез и физико-химические свойства электродных и электролитных нанокомпозитов для суперконденсаторов // Физика и химия стекла. – 2012. – Т. – 38. – № 5. – С. 653-664.
4. Егорова Т.Л, Калинина М.В., Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Копица Г.П., Глумов, О.В., Мельникова, Н.А., Мурин И.В., Шилова О.А. Исследование влияния методов жидкофазного синтеза нанопорошков на структуру и физико-химические свойства керамики в системе CeO_2–Y_2O_3 // Журнал неорганической химии. – 2017. –Т.63. – №10. – С. 1283-1293.
5. Тихонов П.А., Кузнецов А.К., Кравчинская М.В. Прибор для измерения электронной и ионной проводимости окисных материалов // Заводская лаборатория. – 1978. – № 7. – С.837-838.

НАНОМАТЕРИАЛЫ $Cu_XMn_{0.1-X}Zr_{0.1}Ce_{0.8}O_2$ ДЛЯ ЭНЕРГЕТИКИ

Загайнов И.В.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, igorscience@gmail.com

Наибольшее внимание уделяется разработке электролитов для СТ-ТОТЭ. Свойства электролита оказывают основное влияние на производительность топливного элемента, и он должен иметь следующие характеристики: высокая ионная проводимость (>10^{-3} См/см) и низкая электронная проводимость; отличная термическая и химическая стабильность по отношению к среде и контактирующим электродным материалам; быть недорогим и экологически безопасным, и др. Поэтому предложена система Cu-Mn-Zr-Ce-O в качестве электролита для СТ-ТОТЭ.

Серия твердых растворов $Cu_xMn_{0.1-x}Zr_{0.1}Ce_{0.8}O_2$ получена методом соосаждения с одновременной ультразвуковой обработкой из кислых водных растворов солей церия, циркония, меди и марганца с последующим прокаливанием при температуре 500°C [1-2]. Проведена характеризация синтезированных образцов методами просвечивающей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, низкотемпературной адсорбции азота и др. Показано, что все полученные порошки твердых растворов кристаллизуются в кубическую структуру типа флюорита, при этом средний размер частиц составлял 10 нм. Потом системы прессовали, прокаливали и наносили платиновые электроды для измерения электропроводности. Образец с наименьшими значениями проводимости представляет собой систему без меди. Улучшение проводимости наблюдается после добавления меди. Максимальная проводимость была для образца $Cu_{0.08}Mn_{0.02}Zr_{0.1}Ce_{0.8}O_2$ и составила $\sigma_{600°C}=8\cdot10^{-3}$ См/см. Дальнейшее резкое снижение электропроводности связано с образованием фазы CuO. Известно, что цирконий является высокотемпературным стабилизатором решетки диоксида церия (T> 700°C), что и продемонстрировано: образец без Zr показал более низкую электропроводность (~ 5 раз). Эти результаты показывают, что совместное легирование с оптимальным соотношением может улучшить проводимость электролитов на основе оксида церия.

Автор выражает благодарность всем сотрудникам лаборатории функциональной керамики ИМЕТ РАН.

Список литературы.
1. I.V. Zagaynov, A.A. Konovalov, E.A. Koneva, Investigation of structure and morphology of Cu-Mn-Zr-Ce-O solid solutions, Lett. Mater. 8 (2018) 135-139..
2. I.V. Zagaynov, A.V. Naumkin, Yu.V. Grigoriev, Perspective intermediate temperature ceria based catalysts for CO oxidation, Appl. Cat. B 236 (2018) 171-175.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КЛЕТОК КАРЦИНОМЫ ЛЕГКОГО ЧЕЛОВЕКА С НАНОТРУБКАМИ ГАЛЛУАЗИТА

Камалиева Р.Ф.

Россия, Казанский (Приволжский) федеральный университет Институт Фундаментальной Биологии и Медицины, Kamalieva1988@list.ru

Введение. Среди многочисленных наноматериалов, набирающих популярность в качестве средств доставки лекарств, нанотрубки галлуазита привлекают огромное внимание исследователей во всем мире благодаря своим структурным и функциональным свойствам [1]. В данной работе реализован анализ токсичности нанотрубок галлуазита и их влияния на метаболическую активность клеток карциномы легкого человека (А549). Эта культура клеток была выбрана из-за высокой чувствительности клеток легочного происхождения [2].

Нами реализован поиск полулетальных концентраций природного минерала галлуазита с использованием ряда колориметрических методов.

Методика экспериментов и материалы. Цитотоксические эффекты природного минерала галлуазита оценивали, используя обширные токсикологические методы, в частности, активность митохондриальных дыхательных ферментов (МТТ-тест), состояние цитозольного фермента лактатдегидрогеназы, восстановление красителя резазурина, уменьшение эндоцитоза витального красителя нейтрального красного. Затем проводили визуализацию клеток А549 (карцинома легкого человека) после воздействия на них нанотрубок галлуазита в разных концентрациях с помощью атомно-силовой и темнопольной микроскопии.

Результаты и обсуждение экспериментов. С использованием темнопольной микроскопии визуализировано, что наноматериалы сконцентрированы в цитоплазме клеток А549, преимущественно возле ядра. Результаты тестирования показали, что концентрация нанотрубок галлуазита IC50, ингибирующая на 50% клеточные функции составляет 300 мкг/10^5 клеток. С помощью атомно-силовой микроскопии было обнаружено, что при концентрации IC50 нанотрубки галлуазита изменяют морфологию ядер клеток А549. Аналогичные работы нами проведены с использованием магнитных наночастиц на 2Д и 3Д клеток.

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной в рамках государственной поддержки Казанского (Приволжского) федерального университета в целях повышения его конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров и гранта РФФИ № проекта 18-34-00306 мол_а. Работа выполнена за счет финансирования в рамках государственного задания 16.2822.2017/4.6. и гранта РФФИ № проекта 18-44-160001.

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю д.б.н. Фахруллину Р.Ф., а также сотрудникам НИЛ OpenLab «Бионанотехнологии» КФУ: к.б.н., с.н.с. Рожиной Э.В., н.с. Данилушкиной А.А., м.н.с. Фахруллину Р.Ф. и н.с. Ишмухаметову И.Р.

Список литературы:
1. Lvov Y.M. Halloysite clay nanotubes for controlled release of protective agents/ Y.M. Lvov, D.G. Shchukin, H. Mohwald, R.R. Price// ACS Nano.-2008.- V. 2.-P. 814–820.
2. Holmes A.M. Working in partnership to advance the 3Rs in toxicity testing/ A.M. Holmes, S. Creton, K. Chapman //Toxicology. -2010.- Vol.267. –P. 14–19.

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СПЕКАЮЩЕЙ ДОБАВКИ В СИСТЕМЕ $CaO\text{-}Al_2O_3$ С ПОВЕРХНОСТЬЮ КЕРАМИКИ Si_3N_4

Ким К.А.

Россия, Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова Российской академии наук, const552@gmail.com

К материалам на основе нитрида кремния проявляют большой интерес, благодаря их термостойкости, механической прочности и коррозионной стойкости. Основным способом получения плотной керамики на основе нитрида кремния является горячее спекание с использованием спекающих добавок, которые способствуют снижению температуры обжига вступая во взаимодействие с матрицей керамики [1].

Изучение смачивания поверхности керамики расплавами оксидных спекающих добавок имеет большое значение в создании керамических и композиционных материалов. Позволяет более углубленно исследовать механизм взаимодействия различных добавок с поверхностями материалов и изучить связи между двумя материалами, которые могут сильно различаться по физическим и химическим свойствам [2].

В данной работе исследовали процесс плавления и взаимодействия спекающей добавки в системе $CaO\text{-}Al_2O_3$ с температурой эвтектики 1362 °С (рис.1) на поверхности керамики Si_3N_4.

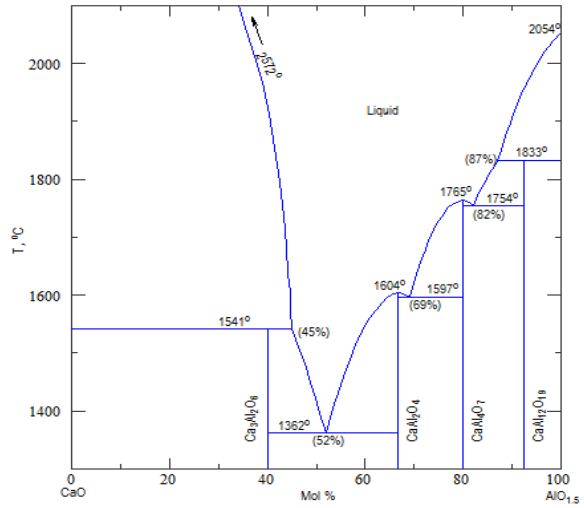


Рис. 1 – Диаграмма состояния системы $CaO\text{-}Al_2O_3$ [3]

Для данного исследования была собрана установка на базе печи горячего прессования со встроенным кварцевым смотровым окном, в которое встраивалась оптика с цифровой высокотемпературной камерой.

Процесс изучения смачивания поверхности проводили следующим образом: образец керамики Si_3N_4 нарезали на отрезном станке, затем шлифовали на полировочных поверхностях с зернистостью 180, 300, 1000 и 2000. Далее на гладкую поверхность укладывали образец спекающей добавки с размерами 2х2 мм (рис. 2).

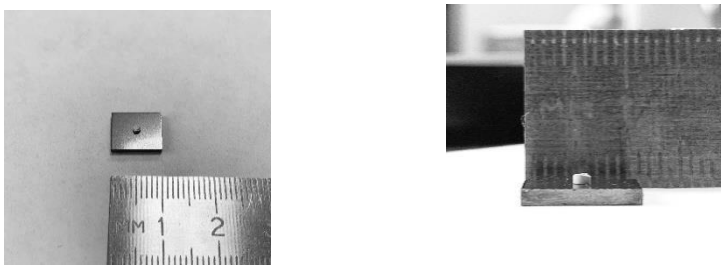
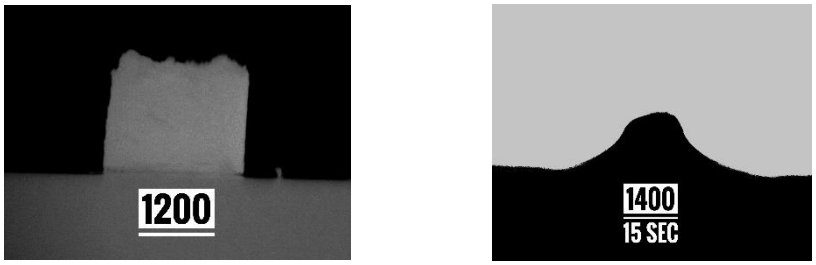


Рис. 2 – Образцы керамики Si_3N_4 и спекающей добавки $CaO\text{-}Al_2O_3$ перед исследованием

На рис. 3 (а, б) изображен процесс плавления добавки на разных стадиях в интервале температур 1200 – 1400 °С.



(а) (б)

Рис. 3 – Образец спекающей добавки $CaO\text{-}Al_2O_3$ на поверхности нитрида кремния при разных температурах: а – 1200 °С, б – 1400 °С (15с)

Исследован процесс взаимодействия спекающей добавки $CaO\text{-}Al_2O_3$ с поверхностью керамики Si_3N_4 и установлена температура начала плавления и время, за которое спекающая добавка полностью расплавляется. Изучен фазовый состав поверхности взаимодействия двух веществ.

Исследование выполнено при поддержке программы УМНИК №13685ГУ/2018

Список литературы:

1. Klein R. et al. Wettability of silicon nitride ceramic composites by silver, copper and silver copper
2. titanium alloys //Journal of the European Ceramic Society. – 2005. – Т. 25. – №. 10. – С. 1757-1763.
3. Luz A. P., Ribeiro S. Wetting behaviour of silicon nitride ceramics by Ti–Cu alloys //Ceramics International. – 2008. – Т. 34. – №. 2. – С. 305-309.
4. Lysenkov A. S. et al. Construction ceramics from silicon nitride with calcium aluminates additives received by the sintering method in the SHS-reactor //IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2018. – Т. 347. – №. 1. – С. 012040.

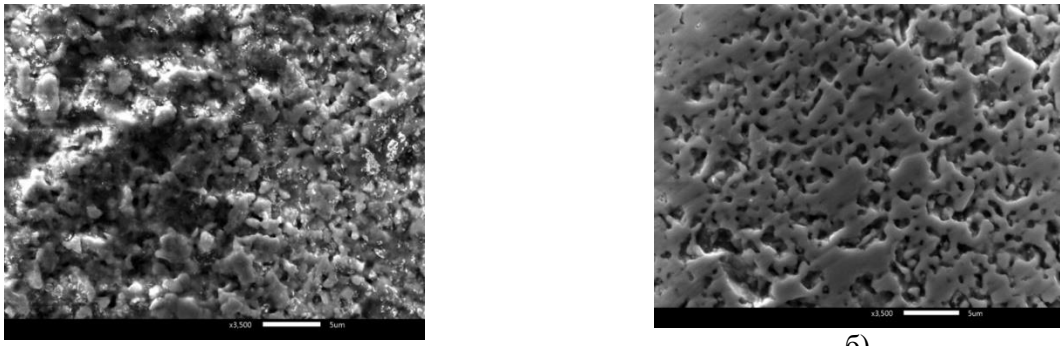
ВЛИЯНИЕ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА НА ПЛОТНОСТЬ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ CeO_2, ДОПИРОВАННОГО Y_2O_3

Кириллова Н.И.

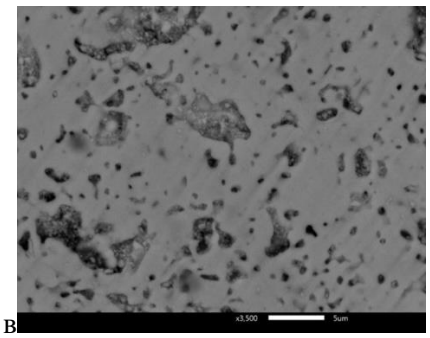
Россия, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, kirillova.n.i@list.ru

В зависимости от условий среды CeO_2, допированный Y_2O_3 (10% мол.), проявляет разные типы проводимости, что делает его одним из перспективных материалов для изготовления функциональных слоев средне- и высокотемпературных твердооксидных топливных элементов. Наличие электронно - ионной проводимости в восстановительной атмосфере, определяет его применение в качестве материала анода. Относительно высокое значение ионной проводимости позволяет использовать его для создания электролитного слоя. Следует отметить, что важным критерием при выборе электролитного материала является его высокая плотность после спекания, в то время как анодный функциональный слой должен быть газопроницаем.

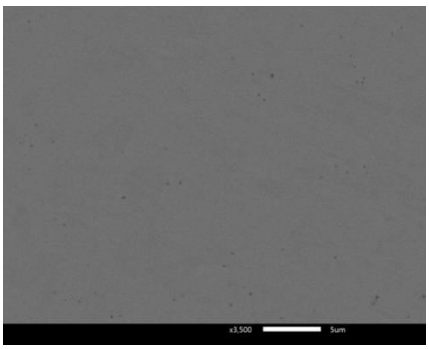
В данной работе была определена зависимость плотности цериевой керамики от фракционного состава смеси исходных порошков в условиях спекания на воздухе при температуре 1400°С.



а) б)



в)



г)

Рис.1. - РЭМ - изображения образцов из ряда цериевой керамики с различным фракционным составом:
а) 0% нанопорошка - 100% микропорошка, б) 30% нанопорошка - 70% микропорошка, в) 60% нанопорошка - 40% микропорошка, г) 100% нанопорошка - 0% микропорошка

В качестве компонентов смеси использовали порошки CeY, полученные по технологиям золь-гель и твердофазного синтеза. Фазовый анализ продуктов проводили с использованием рентгеновского порошкового дифрактометра (Shimadzu LabX XRD-6100). Средний размер частиц был определен методами лазерной дифракции (SALD-2300 (Shimadzu)) и растровой электронной микроскопии (JEOL JSM-IT300LV) и составил 300 нм для порошка, полученного золь-гель методом, и 5,68 мкм, для продукта твердофазного синтеза. Удельная поверхность исходных порошков была определена методом статической вакуумной волюметрии (анализатор площади поверхности, размеров микропор, хемосорбции «Autosorb iQ C» (Quantachrome Instruments)) и составила 39,519 $м^2/г$ и 4,810 м2/г, соответственно.

Плотность образцов оценивали по РЭМ – изображениям предварительно отшлифованных образцов.

Согласно полученным данным, можно заключить, что керамика, содержащая только фракцию с размером частиц 300 нм, наибольшей плотностью. Напротив, образец из 100% микропорошка обладает ярко выраженной пористой структурой. Также следует отметить, что образец обладал наименьшей прочностью, по сравнению с другими составами. Плотность промежуточных составов увеличивалась с увеличение доли нанопорошка.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.х.н., профессору Сулейманову Е.В.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Новые материалы и ресурсосберегающие технологии» (ННГУ им. Н.И. Лобачевского).

Список литературы:

1. Zarei M., Zarandi M. B., Alizadeh M. Preparation of CuO/CeO_2 composites by the Pechini method and investigation of their structural and electrical properties. / M. Zarei, M.B. Zarandi, M. Alizadeh// Ceramics International, 2018.-V.45.-p.991–1997.

2. Андреев Д.В., Аниканов В.С.,- Макаров Н.А.. Керамика в системе $ZrO_2(Y_2O_3)$ – $CeO_2(Sm_2O_3)$ для твердотельных оксидных топливных элементов/Д.В. Андреев, В.С. Аниканов, Н.А. Макаров// Успехи в химии и химической технологии. –т. XXVII.-2013.- №5.- С.20-26

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ НИТРИДИЗАЦИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ТАНТАЛА

Ковалев И.А.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им.АА.Байкова РАН, vankovalskij@mail.ru

Традиционные способы получение массивных изделий из нитридов металлов основываются, как правило, на предварительном формовании из порошков нитридов и их последующего спекания; либо на компактировании изделий из порошков металлов с последующим азотированием. Такие способы, несмотря на широкое распространение, имеют множество недостатков: высокая стоимость порошков металлов и их нитридов, их высокие абразивные свойства, высокие требования к чистоте, гранулометрии и фазовому составу порошков прекурсоров, трудность компактирования и формования изделий сложной геометрии, высокие температуры спекания. В работах [1] предложен эффективный

способ получения керамических изделий посредством полной нитридизации металлических заготовок заданной формы.

Цель работы – получение керамики из нитридов тантала посредством резистивного нагрева фольги тантала в среде азота. Исходные образцы металла марка ТВЧ (ТУ647РК30054230- 435-2000) в виде ленты длиной 60 мм и сечением 3.0 × 0.3 мм нагревали в среде азота классификации "ОСЧ" (99,999%) при температурах 1550-2650 °С в течение 180 мин. Температуру образца на заданном уровне поддерживали системы регулирования, основанной на контроле температуры образца оптическим пирометром, измерении значений силы тока и напряжения на образце в реальном времени. По изменению электрического сопротивления контролируется полнота протекания процесса азотирования.

Фазовый состав образцов исследовали методом рентгеновской дифрактометрии (**РД**) в геометрии Брегга–Брентано с использованием $Cu_{K\alpha}$–излучения (прибор SHIMADZU-6000) (рис. 1).

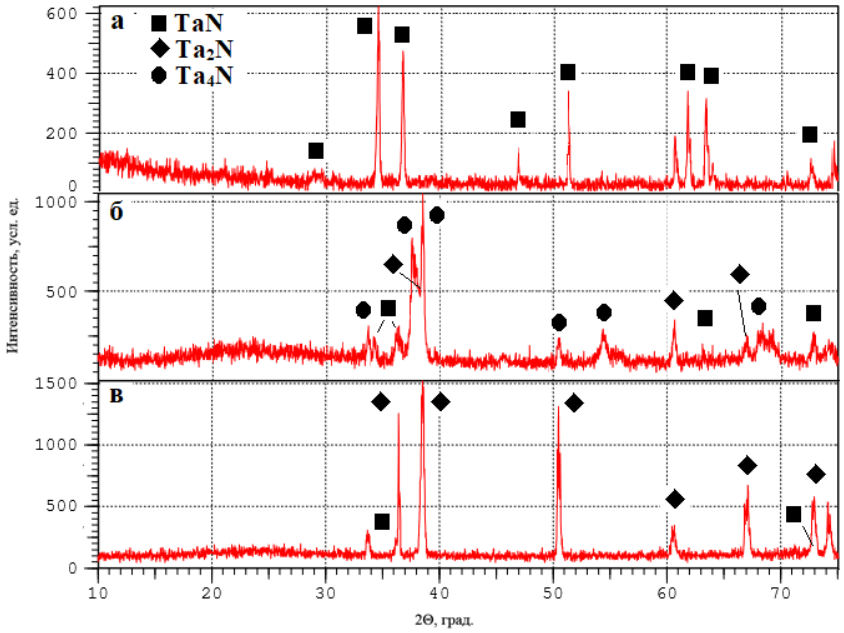


Рис. 1. – Дифрактограммы керамики на основе нитрида тантала, где: ***а*** – поверхность керамики; ***б*** – порошковая проба керамики, полученной при 1550 ºС; ***в*** – порошковая проба керамики, полученная при 2650 ºС

Установлено, что в процессе насыщения азотом ленточных образцов Та образуется большой спектр нитридов разного стехиометрического состава: Ta_4N, Ta_2N и TaN, причем внешний слой состоит исключительно из нитрида TaN. Внутренний объем для температуры 2650 °С в основном состоит из фазы Ta_2N. Установлено, что минимальное содержание кислорода в смеси газа влияет на целостность образца керамики (щепится)[2].

Работа выполнена по государственному заданию №075-00746-19-00 (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук).

Выражаю благодарность академику Солнцеву К.А., Шокодько А.В, Коновалову А.А., Кочанову Г.П. и всем остальным сотрудникам лаборатории №4 НТК ИМЕТ РАН.

Список литературы:

1. Патент на изобретение RU 2337058. Способ получения нитрида тугоплавкого металла, изделия из него, полученные этим способом, и их применение / К.Б. Кузнецов, К.А. Солнцев, А.С. Чернявский (*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН*). – 2008.

2. Шокодько А. В. Окислительное конструирование компактных керамик на основе нитридов V, Nb, Ta и Ti. Диссертация на соискание учёной степени кандидата технических наук. М. 2018.

ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ $BiMn_2O_5 – Bi_2O_3$ С ЖИДКОКАНАЛЬНОЙ ЗЕРНОГРАНИЧНОЙ СТРУКТУРОЙ

Комаров В.С.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН), e-mail: slavakomarov1080@rambler.ru

Важной задачей неорганического мембранного материаловедения является разработка новых материалов ионно-транспортных мембран для высокоселективного концентрирования кислорода из воздуха и других кислородсодержащих газовых сред. Требование к материалу мембраны – высокая смешанная ионно-электронная проводимость и практически нулевая открытая пористость. Решить задачу выбора оптимального материала ионно-транспортной мембраны можно путем создания композита с жидкоканальной структурой, в котором твердая фаза будет ответственна за один тип проводимости, а жидкая – за другой, при этом жидкая фаза будет смачивать границы зерен твердого компонента и залечивать поры и возможные неплотности в материале. В данной работе в качестве материала таких мембран рассмотрены керамические композиты $BiMn_2O_5$ – 25, 40 мас.% Bi_2O_3, в которых твердый $BiMn_2O_5$, за счет наличия переменной валентности Mn^{3+}/Mn^{4+}, обладает высокой прыжковой электронной проводимостью, в то время как расплав – высокой кислород-ионной. Изучены транспортные свойства (электропроводность, число переноса ионов и проницаемость по кислороду) данных композитов при 800-900 ºС и показана перспективность их использования в качестве селективных по кислороду ионно-транспортных мембран.

Автор благодарит научного руководителя – в.н.с. лаб. № 31 ИМЕТ РАН, к.х.н. С.В. Федорова.

КИСЛОРОДОПРОНИЦАЕМЫЕ МЕМБРАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ $Bi_2Ru_2O_7 – Bi_{1,6}Er_{0,4}O_3$

Кульбакин И.В.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН), ivkulbakin@mail.ru

Создание новых материалов с улучшенными функциональными свойствами является важным аспектом фундаментального материаловедения. Так, для решения проблемы среднетемпературного (600–800 °С) концентрирования кислорода из воздуха и других кислородсодержащих газовых смесей нужны новые долговечные и стабильные в среде «кислых» газов (CO_2 и SO_2) мембранные материалы с высокой проницаемостью по кислороду, присущей высокотемпературным системам. Известные однофазные (кобальтиты, кобальтито-ферриты, манганиты щелочноземельных или редкоземельных металлов) и композиционные (керметы, керамические композиты перовскит-флюорит, шпинель-флюорит и др.) материалы мембран по разным причинам не удовлетворяют всем предъявляемым требованиям по долговечности или по производительности при работе в средней области температур. Решение вопроса недостаточной долговременной стабильности транспортных характеристик или невысокой кислородной производительности известных материалов мембран может быть найдено в разработке новых высокопроизводительных мембранных материалов, устойчивых к «кислым» газам. При этом ресурс для поиска новых однофазных мембранных материалов практически исчерпан, и необходимы новые композиционные материалы мембран, удовлетворяющие вышеизложенным требованиям [1]. Определенные надежды возлагаются на композиционные материалы на основе оксида висмута [2], имеющие максимальную кислород-ионную проводимость и устойчивые в среде «кислых» газов при 600–800 °С, но они известны своей очень медленной скоростью поверхностных реакций абсорбции-десорбции кислорода [3]. Таким образом, необходимо подобрать химически и термически совместимого партнера электролиту на базе оксида висмута, который будет иметь высокую электронную проводимость, а также обеспечивать быстрый кислородный обмен на внешних поверхностях. Эта работа посвящена созданию и изучению транспортных свойств композиционных материалов на основе электронопроводящего и каталитически активного к поверхностному обмену кислорода [4] пирорутената висмута $Bi_2Ru_2O_7$ и ионопроводящего $Bi_{1,6}Er_{0,4}O_3$ с целью дальнейшей разработки на их основе среднетемпературных (600-800 °С) мембран для сепарации кислорода.

Были получены и охарактеризованы керамические композиты $Bi_2Ru_2O_7$ – 50, 60 об.% $Bi_{1,6}Er_{0,4}O_3$, в диапазоне температур 600-800 °С изучены их электропроводность и число переноса ионов кислорода, измерены потоки кислорода в зависимости от перепада парциальных давлений кислорода, температуры

и толщины. Установлены кинетические закономерности процесса переноса кислорода в данных композитах, определены объемные и поверхностные параметры массопереноса, а также оценены характеристические толщины композиционных мембран, составившие 0,1-0,3 мм.

Автор признателен зав. лаб. функциональной керамики № 31 ИМЕТ РАН д.ф.-м.н. Белоусову В.В. за полезные дискуссии и советы. Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 19-09-00361.

Список литературы:

1. Zhang C., Sunarso J., Liu S. Designing CO_2-resistant oxygen-selective mixed ionic–electronic conducting membranes: guidelines, recent advances, and forward directions // Chem. Soc. Rev. 2017. V. 46. P. 2941-3005.
2. Zhu X., Yang W. Mixed conducting ceramic membranes: fundamentals, materials and applications. – Berlin: Springer, 2017. – 367 p.
3. Bouwmeester H.J.M., Kruidhof H., Burgraaf A.J. Importance of the surface exchange kinetics as rate limiting step in oxygen permeation through mixed-conducting oxides // Solid State Ionics 1994. V. 72. P. 185-194.
4. Camaratta M., Wachsman E. High-performance composite $Bi_2Ru_2O_7$–$Bi_{1.6}Er_{0.4}O_3$ cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells // J. Electrochem. Soc. 2008. V. 155. P. B135-B142.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА И СОСТАВА ИСХОДНЫХ ПОРОШКОВ НА КИНЕТИКУ ЭЛЕКТРОИМПУСЛЬНОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ WC-Co

Ланцев Е.А.
Россия, НИФТИ ННГУ им. Лобачевского, lants011@gmail.com

Целью настоящей работы являлось определение влияния размера исходных частиц порошков и количества свободного углерода на кинетику электроимпульсного плазменного спекания, температурно-временные интервалы усадки, структуру и фазовый состав твердых сплавов WC-Co.

Объектами исследования выступали порошки двух партий WC-10%Co с различным исходным размером частиц карбида вольфрама: субмикронные и нанодисперсные. В обе партии порошков подмешивалось различное количество свободного углерода от 0,1вес.% до 1,5вес.% в виде коллоидного графита исходя из начального содержания углерода в составе смеси. Порошки перемешивались в среде спирта с помощью планетарной мельницы «FRITSCH-PULVERISETTE 6» в течении 20 часов со скоростью 150 об/мин.

Далее порошки спекались на установке «DR. SINTER model SPS-625» (SPS SYNTEX INC. Ltd.). Скорость спекания составляла 50 °/мин. Конечная температура спекания, а также время выдержки при максимальной температуре и прикладываемое давление к порошку варьировалось.

Анализ полученных результатов показал, что спекание твердых сплавов можно разделить на две стадии: интенсивное уплотнение на начальном и промежуточном этапе спекания, и медленное уплотнение на финальной стадии. Вне зависимости от исходного размера частиц карбида вольфрама и количества свободного углерода в составе порошков энергия активации первой стадии спекания составила 8(±2)kTm. Энергия активации второй стадии спекания сильно зависит от количества свободного углерода и в среднем составила 12(±2)kTm.

Установлено, что основным механизмом спекания на обоих стадиях является диффузионная ползучесть кобальта, энергия активации зернограничной самодиффузии которого равняется рассчитанной нами при спекании. С помощью методов рентгенофазового анализа и электронной микроскопии показано, что смена механизмов спекания с интенсивного на более медленный происходит из-за того, что в области высоких температур (900-1000°) атомы вольфрама и углерода начинают интенсивно растворятся в кобальте, тем самым заметно тормозя его диффузионные свойства.

Полученные образцы твердого сплава характеризуются высокой твердостью (до 18÷20 ГПа) и трещиностойкостью (7,5÷9 МПа/м$^{1/2}$).

Работа выполнена при поддержке РНФ №18-73-10177.

ПРОБЛЕМА СОЗДАНИЯ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИКИ ИЗ ОКСИНИТРИДА АЛЮМИНИЯ

Ларионов М.Д.
Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, larionov1996@mail.ru

Процесс создания прозрачных керамических материалов чрезвычайно сложен с технологической точки зрения, так как получаемый материал должен иметь плотность, стремящуюся к 100% от теоретической и не иметь сторонних примесей. Эти факторы резко негативно влияют на оптические свойства. Процессы, в частности, устранение пористости, происходящие во время спекания, описываются в книге Я.Е. Гегузина [1] и представляют из себя сложные многофакторные метаматематические модели.

Одним из таких перспективных прозрачных материалов является оксинитридалюминиевая керамика. Этот материал обладает высоким, для данного класса материалов, уровнем свойств, в первую очередь, совокупностью светопропускной способности и высокой прочности (предел прочности до 700 МПа) [2].

Основная проблема получения данного материала заключается в сложности технологических операций на всех этапах создания такой керамики. Основная сложность – это синтез высокочистых исходных порошков и сложная термическая или термомеханическая обработка. В свою очередь, технологию можно разделить на 2 типа: 1) синтез порошка оксинитрида алюминия и его дальнейшее спекание; 2) синтез порошков Al_2O_3 и AlN и их спекание с образованием новой фазы оксинитрида алюминия. Основными методами синтеза исходных порошков являются метод СВС (самораспространяющийся высокотемпературный синтез), метод плазмохимического синтеза и метод карботермического восстановления с азотированием. Хотя методы получения порошка непосредственно оксинитрида являются предпочтительными, с точки зрения технологии спекания, но будут более дороги в производстве, так как образование целевой фазы и спекание будут является разными технологическими этапами. Для понимания выбора режима спекания исследователи, на сегодняшний день, прибегают к данной части диаграммы Al_2O_3 – AlN (рис. 1) [3].

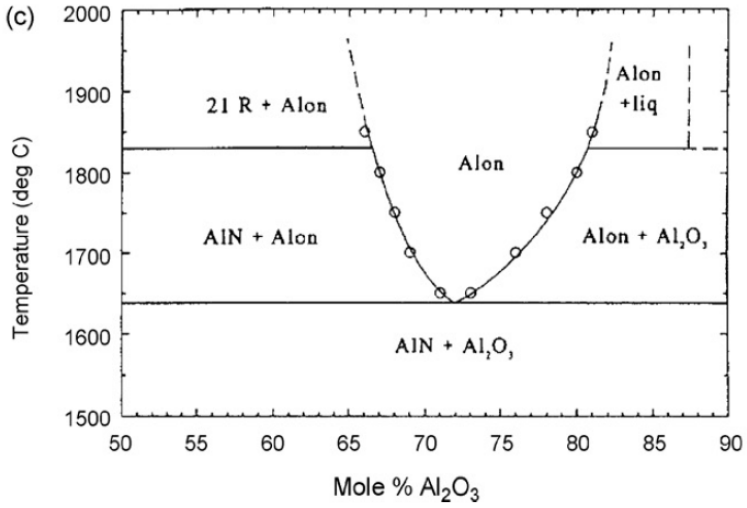


Рис.1. – Гомогенная область существования фазы оксинитрида алюминия (AlON) в псевдобинарной диаграмме Al_2O_3 – AlN [3]

Процесс спекания порошковых компактов может осуществляться как под давлением газа, в основном, азота, так и механическим давлением или их сочетанием. Температура нагрева и время выдержки могут варьироваться в зависимости от выбранного способа и состава, в том числе путем добавления спекающих добавок. Так, для методов реакционного спекания применяют температуры порядка 1650-1900 ºС с добавлением спекающей добавки Y_2O_3, время выдержки варьируется от 2 часов до 12-15. Время выдержки для реакционного спекания будет зависеть от метода давления, способа синтеза порошка и состава спекающих добавок [4]. Для метода жидкофазного спекания [5] образцы нагревают до температуры существования гетерофазной области (оксинитрид алюминия + жидкость), это порядка 2160 ºС, проводят кратковременную выдержку и далее опускают температуру в область существования одной фазы, оксинитрида алюминия. Этот двухступенчатый нагрев требуется для залечивания пор образующейся жидкостью. По всей видимости, данный способ является наиболее подходящим для создания массивных изделий и к нему прибегают в компании «Surmet» - крупнейшему производителю такой керамики, однако подтверждения этому нет.

Технология создания такого материала все ещё не до конца ясна, особенно для создания массивных изделий. Над проблемой получения такой керамики работают во многих странах мира, но пока никто, кроме Surmet, не может производить такой материал. Однако закупить и исследовать эту керамику не представляется возможным, т.к. эта компания сотрудничает только с оборонной промышленностью США и подтвердить или опровергнуть реальность тех данных, что предоставляет Surmet, не представляется возможным. Вследствие высокого интереса со стороны множества отраслей следует и далее разрабатывать технологии получения керамики из оксинитрида алюминия.

Выражаю свою благодарность научному руководителю Колмакову А.Г. и лаборатории №10.

Исследование выполнено при поддержке программы УМНИК №14073ГУ/2019.

Список литературы:

1. Гегузин Я. Е. Физика спекания. – " Наука," Глав. ред. физико-математической лит-ры, 1984.
2. Warner C. T. et al. Characterization of AlON optical ceramic //Window and Dome Technologies and Materials IX. – International Society for Optics and Photonics, 2005. – Т. 5786. – С. 95-112.
3. Willems H. X. et al. Thermodynamics of Alon II: phase relations //Journal of the European Ceramic Society. – 1992. – Т. 10. – №. 4. – С. 339-346.
4. Wang J. et al. Effect of Y_2O_3 and La_2O_3 on the sinterability of γ-AlON transparent ceramics //Journal of the European Ceramic Society. – 2015. – Т. 35. – №. 1. – С. 23-28.
5. Patel, P., Gilde, G. and McCauley, J. W., Transient Liquid Phase Reactive Sintering of Aluminum Oxynitride (AlON), #7,045,091, May 16, 2006

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНОГО Al_2O_3 С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА ОБРАТНОГО ГЕТЕРОФАЗНОГО ОСАЖДЕНИЯ

Леонова Ю.О.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской Академии наук, bastka@list.ru

По своим физико-химическим свойствам наноматериалы превосходят аналогичные традиционные материалы, а в ряде случаев их свойства уникальны, что открывает новые возможности их применения в качестве абразивов, катализаторов, покрытий, средств магнитной записи, биоматериалов, инструмента, мембран, солнцезащитных средств, вяжущих, наполнителей для композиционных материалов.

Наиболее простым методом получения оксидных порошков являются низкотемпературные методы осаждения в жидких средах. Предпочтение следует отнести к методам низкотемпературного химического осаждения насыщенных растворов солей с образованием твердых растворов осаждаемых соединений, последующим синтезом при высоких температурах и диспергировании для получения нанопорошка. Для получения кристаллических осадков гидроксидов, осаждение нитратов компонентов необходимо ввести в 10-ти кратном избытке аммиака, ввиду разницы коэффициента растворения компонентов.

Целью работы было получение наноразмерного порошка оксида алюминия методом обратного гетерофазного осаждения. В качестве исходных реактивов использовали навески нитратов алюминия, которые растворяли в дистиллированной воде. Раствор кипятили до насыщенного состояния. Полученный раствор распыляли в осадитель. В качестве осадителя взят 10-ти кратный избыток аммиака.

Далее осадок помещали в воронку Бюхнера, промывали дистиллированной водой и ацетоном. Отфильтровывали в течении 5 часов.

Синтез оксидов производился в печи с хромитлантановыми нагревателями при температурах от 1100 до 1300 °С и выдержкой при максимальной температуре 2 ч. Термообработку проводили в корундовых тиглях.

Синтезированный порошок, состоящий из наночистиц оксида алюминия, представлял собой агломераты размером 0,5-1мкм, и требовал дополнительного помола.

Помол проводили в планетарной мельнице в тефлоновых барабанах объемом 120 $см^3$ в среде спирта, мелющие тела – шары из диоксида циркония (d=2мм), соотношение по массе материал: шары составляло 1:10. Гомогенную суспензию, полученную после помола, высушивали в сушильном шкафу в фарфоровых чашках. Высушенный порошок протирали через капроновое сито с сеткой N0063.

В результате работы был получен наноразмерный порошок Al_2O_3.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении экспериментов и обсуждения полученных результатов к.т.н. М.А. Севостьянову, Н.А. Поповой и к.т.н. А.С. Лысенкову.

Список литературы

1. Д.О. Лемешев, Е.С. Лукин, Н.А. Макаров, Н.А. Попова, Д.Ю. Ковалев. Композиционные оптически прозрачные материалы на основе оксида иттрия и иттрий-алюминиевого граната // Успехи в химии и химической технологии. 2008. Т.XXII. № 7 (87). С. 33-36.

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИТРИДА КРЕМНИЯ С РАЗЛИЧНЫМИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ОКСИДНЫМИ ДОБАВКАМИ

Лукьянова О.А.

Россия, Белгородский государственный национальный исследовательский университет, sokos100@mail.ru

На сегодняшний день нитрид кремния является одним из наиболее многообещающих керамических материалов и привлекает всё больше внимания ученых во всём мире. Помимо таких уникальных функциональных свойств как радиопрозрачность нитрид кремния демонстрирует превосходные механические свойства, в том числе при высоких температурах. Микротвердость является одним из наиболее значимых механических свойств и зависит от многих факторов, включая количество добавок, и параметры спекания. Предположительно, тип добавки на примере различных оксидов редкоземельных элементов оказывает влияние на значение микротвердости нитрида кремния. Так, в некоторых источниках представлены особенности влияния радиуса иона редкоземельного элемента на примере Lu, Y, Yb, Sm, Nd и La на важнейшие механические свойства композитов на основе нитрида кремния, в том числе микротвердость [1]. Также известно, что микротвердость керамики на основе нитрида кремния напрямую зависит от способа ее изготовления. В частности, например, микротвердость нитрида кремния, полученного методом реакционного спекания, составила 800-1000 HV, в то время как микротвердость керамики, полученной методами ГИП и SPS, составила 1400-1700 HV [2].

Целью нашей работы является исследование влияния различных двойных и тройных систем добавок на микротвердость нитрида кремния, полученного традиционным жидкофазным спеканием. С этой целью были выбраны такие двухкомпонентные системы как Al_2O_3-Y_2O_3, Al_2O_3-MgO, MgO-Y_2O_3, MgO-La_2O_3 и сложные трёхкомпонентные системы Al_2O_3-MgO-La_2O_3, Al_2O_3-MgO-Y_2O_3, Al_2O_3-Y_2O_3-La_2O_3, и MgO-Y_2O_3-La_2O_3. (суммарное количество добавок 10 мас. %) и Al_2O_3-Y_2O_3, Al_2O_3-Y_2O_3-La_2O_3 и Al_2O_3-Y_2O_3-Gd_2O_3(суммарное количество добавок 15 мас. %).

При изготовлении керамических образцов методом спекания без давления использовался стандартный подход, включающий приготовление шихты, прессование, спекание и конечную механическую обработку. В данной работе для приготовления шихты использовались субмикронные и наноразмерные порошки Si_3N_4, MgO, Al_2O_3, La_2O_3, Gd_2O_3 и Y_2O_3. Перемешивание порошков осуществлялось с помощью шаровой мельницы в течение 8 часов. Компактирование осуществлялось методом холодного изостатического прессования в эластичных силиконовых пресс-формах с помощью пресса EPSI. Прессование осуществлялось при давлении 200 МПа. Процесс спекания осуществлялся в атмосфере азота (1 атм) в высокотемпературной печи Nabertherm VHT 8/22-GR. при 1800 ºС. Микротвердость исследуемых материалов была измерена с помощью автоматизированного прибора Shimadzu DUH-211/DUH-211S.

Можно отметить, что на примере двойных систем оксидных добавок максимальной микротвердостью 1710 HV отличался материал с добавлением Al_2O_3-MgO, что, предположительно, может быть обусловлено однофазным составом данного материала (β-Si_3N_4). Сравнительно высокое значение микротвердости продемонстрировал и материал с добавлением Al_2O_3-Y_2O_3 1506 HV. При этом самые низкие значения микротвердости были характерны для материалов с добавлением MgO-La_2O_3 (1317 HV) и MgO-Y_2O_3 (1241 HV), соответственно, что может быть связано с необходимостью повышения температуры жидкофазного спекания. Таким образом, можно отметить, что применение традиционных добавок Al_2O_3-MgO и Al_2O_3-Y_2O_3 приводило к получению материала с повышенной микротвердостью. Для материалов с повышенным содержанием оксидных добавок максимальную микротвердость продемонстрировал материал с добавлением Al_2O_3-Y_2O_3-La_2O_3 (2064 HV). В целом,

можно отметить, что повышенное количество оксидных добавок приводило к ощутимому повышению микротвердости исследуемой группы материалов (также на примере таких систем добавок как Al_2O_3-Y_2O_3 1884 HV и Al_2O_3-Y_2O_3-$Gd_2O_3$1947 HV). Снижение количества оксидных добавок до 10 мас. % приводило к незначительному снижению микротвердости. Так, в частности, на примере тройных систем оксидных добавок было показано, что максимальной микротвердостью отличались материалы с добавлением Al_2O_3-MgO-La_2O_3 (1784 HV) и Al_2O_3-Y_2O_3-La_2O_3(1798 HV). Несколько более низкое значение микротвердости наблюдалось для материалов с добавлением Al_2O_3-MgO-Y_2O_3 (1665 HV) и MgO-Y_2O_3-La_2O_3 (1651 HV). Таким образом, можно сделать однозначный вывод о влиянии типа и количества оксидных добавок на микротвердость керамики на основе нитрида кремния и заключить, что для повышения микротвердости наиболее эффективной является система добавок типа Al_2O_3-Y_2O_3-La_2O_3.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 18-79-00246 «Исследование закономерностей влияния различных добавок на комплекс диэлектрических и механических свойств и кинетику жидкофазного спекания перспективных керамических материалов на основе нитрида кремния»). Автор хочет выразить глубокую благодарность своему научному руководителю проф. д.ф-м.н Красильникову Владимиру Владимировичу.

Список литературы:

1. P. Tatarko, Š. Lojanová, J. Dusza and P. Šajgalík G P Gazzara and D P Messier " Characterization of rare-earth doped Si3N4/SiC micro/nanocomposites ", Processing and Application of Ceramics, vol. 4, 2010, pp. 25-32.

2. D. Munz, T. Fett " Ceramics: mechanical properties, failure behavior, materials selection ", Springer, vol. 13, 1999, p. 298

КОМПАКТНЫЙ КАРБИД ЦИРКОНИЯ, ПОЛУЧЕННЫЙ МЕТОДОМ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО КОНСТРУИРОВАНИЯ

Львов Л.О.

Россия, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, lvov-lo@yandex.ru

Развитие науки и техники ставит задачи разработки новых методов синтеза карбидной керамики. Классические методы основаны на спекании шликеров и порошков карбидов разного состава, которые изготавливают взаимодействием порошков соответствующих металлов, оксидов или гидридов с углеводородами [1]. Эти методы требуют дорогой и сложной аппаратуры, с их помощью невозможно изготавливать керамические изделия сложной формы. Эту задачу удалось решить способом окислительного конструирования. В основе этого подхода лежит окисление металлической преформы в газовой атмосфере заданного состава. Синтез керамики происходит через стадии образования твёрдых растворов и нестехиометрических соединений до термодинамически наиболее устойчивого стехиометрического соединения [2]. Керамические оксидные сотовые блоки и волокнистые фильтры показали свою высокую эффективность [3]. Такие изделия на основе тугоплавких карбидов имеют широкие перспективы. В данной работе окислительным конструированием синтезирована керамика на основе карбида циркония.

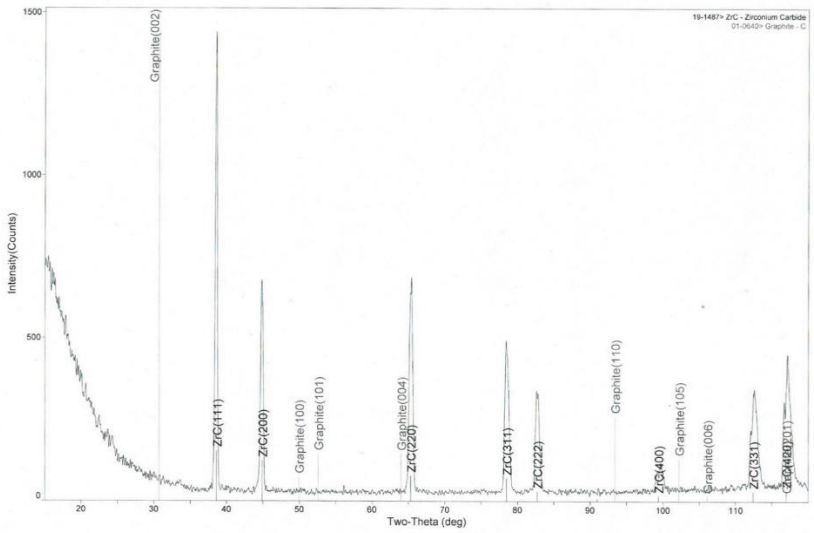


Рис. 1. - Рентгеновская дифрактограмма карбида циркония

Выражение благодарности Кочанову Г.П., Ковалеву И.А., Шокодько А.В., Чернявскому А.С., Солнцеву К.А.

Список литературы:

1. В. Г. Севастьянов, Е. П. Симоненко, Н. А. Игнатов*, Ю. С. Ежов, Н. П. Симоненко, Н. Т. Кузнецов. Низкотемпературный синтез нанодисперсных карбидов титана, циркония и гафния. Журнал неорганической химии, 2011, том 56, №5, с. 707-719

2. К.А. Солнцев, Е.М. Шусторович, Ю.А. Буслаев “Окислительное конструирование тонкостенной керамики” // Доклады Академии наук, 2001, том 378, №4, с. 492-499

3. Чернявский А.С. “Сотовые и волокнистые оксидные керамические изделия, получаемые окислительным конструированием”, дисс. канд. техн. наук, М., ИМЕТ РАН, 2011

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК СЛОИСТЫХ СТРУКТУР НА ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ

Майзик М.А.

Россия, г. Обнинск, АО «ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина», mar-majzik@yandex.ru

В настоящее время электрохимические элементы (ЭЭ) для датчиков измерения парциального давления кислорода необходимы в приборах контроля кислорода для использования в медицине, в химической, пищевой, микробиологической и фармацевтической промышленности, в биотехнологических производствах, в рыбных хозяйствах, в топливно-энергетическом, агропромышленном и военно-промышленном комплексах, в практике санитарно-эпидемиологических станций, в лабораториях контроля качества воды, на станциях аэрации и биологической очистки сточных вод, а также в различных научно-исследовательских институтах и др. учреждениях при решении разнообразных научных и прикладных задач.

Наиболее распространенными являются ЭЭ пробирочного и планарного типа [1]. Основным оценочным параметром работы ЭЭ является относительная погрешность измерений парциального давления кислорода. В сравнении с ЭЭ пробирочного типа ЭЭ планарного типа имеют меньшую относительную погрешность (5 – 8 %), что делает последние более востребованными и широко используемыми.

Технологией, позволяющей получать электрохимические устройства (ЭЭ) планарного типа, является литье керамических пленок с последующим нанесение функциональных покрытий методом трафаретной печати и совместным спеканием [1,2].

Основными требованиями, предъявляемыми к ЭЭ, являются следующие характеристики:

- стабильные показания измерений в течение длительного времени (20 000 часов);

- сохранение целостности в условиях эксплуатации (многократные циклы «нагрев до Т=700°С – охлаждение до Т окружающей среды (-40…+60°С»);

- быстрая скорость реакции электрохимического устройства на смену газовой среды (не более 30 секунд).

В свою очередь, к твердому электролиту основы выдвинуты следующие требования:

- газоплотность (нулевая открытая пористость);
- относительная плотность 97 – 99 %;
- стабильность фазового и химического составов при длительной эксплуатации [2].

В работе рассмотрено 3 материала несущей основы. Из каждого материала получены образцы ЭЭ, определены их основные параметры и проведено термоциклирование образцов. Составы материалов и свойства твердых электролитов представлены в таблице 1.

Табл. 1. – Результаты испытаний

	М-1	М-2	М-3
Состав	ZrO_2-10 мол.% Y_2O_3	ZrO_2-4 мол.% Y_2O_3	ZrO_2-3 мол.% Y_2O_3
Плотность, г/см^3	5,7±0,1	5,95±0,1	5,99±0,1
Пористость, %	0,1	0,01	0,01
Относительная плотность, %	94,7	98,8	99,5
Фазовый состав	К~100	Т~70-80 К-20-30	Т~95-100 М~0-5
Сохранение целостности в процессе термоциклирования	–	–	–
Фазовый состав после термоциклирован	К~100	Т~50-60 К~20-30 М~5-10	Т~70-80 М~20-30

Примечание: К – кубическая фаза, М – моноклинная фаза, Т – тетрагональная фаза.

В процессе термоциклирования у керамической несущей основы обнаружено растрескивание независимо от состава материала. По результатам испытаний и проведенного анализа, было принято решение о создании нового материала путем сочетания составов материалов М-2 и М-3. Данные с составами и характеристиками ЭЭ представлены в таблице 2.

Табл. 2. – Результаты испытаний

	М-4	М-5	М-6
Состав	90 % М-2 + 10 % М-3	80 % М-2 + 20 % М-3	70 % М-2 + 30 % М-3
Плотность, г/см^3	5,95±0,05	5,97±0,05	5,99±0,1
Пористость, %	0,01	0,01	0,01
Относительная плотность, %	98,8	99,2	99,3
Фазовый состав	Т~70-80 К-20-30	Т~70-80 К-20-30	Т~90 К~10
Сохранение целостности в процессе термоциклирования	–	+	–
Фазовый состав после термоциклирования	Т~85 К~15-20 М~15	Т~70-80 К~20-30	Т~80 К~10 М~10

Примечание: К – кубическая фаза, М – моноклинная фаза, Т – тетрагональная фаза.

Обнаружено, что у материала М-5 и М-6 повысилась относительная плотность, которая составляет 99,2 % и 99,3 % соответственно. В процессе термоциклирования у ЭЭ из материала М-5 не

наблюдается растрескивания в отличие от ЭЭ из материала М-6, что свидетельствует об отсутствии в нем полиморфного превращения.

Выражение благодарности:

Заместителю директора НПК по производственной деятельности Д.В. Харитонову, начальнику лаборатории А.А. Анашкиной, ведущему инженеру-технологу Е.А. Кораблевой.

Список литературы:

1. Рутман Д. С., Топоров Ю. С., Плинер С. Ю. Высокоогнеупорные материалы из диоксида циркония. – М.:Металлургия, 1985. – 136 с.

2. Студеникин Г.В., Мохонь Т.В., Лукашенко Г.В. и др. Влияние добавок циркониевого нанопорошка на температуру спекания керамики// Огнеупоры и техническая керамика, 2010 - №7 – С.21-28.

СЛОЖНООКСИДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В СИСТЕМЕ Gd-Sr-Co-O: СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Маклакова А.В.

Россия, г. Екатеринбург, Уральский федеральный университет им. Первого Президента России Б.Н. Ельцина, 620000, пр. Мира 19, anastasia_maklakova@mail.ru

Сложные оксиды со структурой перовскита $ABO_{3\pm\delta}$ и $A_2BO_{4\pm\delta}$ (где А – РЗЭ и/или ЩЗЭ; В – Cu, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) являются объектом многочисленных исследований в связи с возможностью их потенциального применения в различных областях техники.

Благодаря устойчивости к окислительным средам и высоким температурам, высокой электропроводности и подвижности кислородной подрешетки, данные материалы используются в качестве катодов CO_2-лазеров, электродов топливных элементов, кислородных мембран, магниторезистеров и катализаторов дожигания выхлопных газов. Поэтому целью данной работы явились оптимизация условий синтеза, изучение кристаллической структуры и физико-химических свойств сложнооксидных соединений, образующихся в системе Gd-Sr-Co-O.

Синтез образцов проводили по стандартной керамической и глицерин-нитратной технологиям. Заключительный отжиг проводили при 1100°С на воздухе в течение 240 часов с промежуточными перетираниями и последующим медленным охлаждением на комнатную температуру. Фазовый состав полученных оксидов контролировали рентгенографически. Идентификацию фаз проводили при помощи картотеки JCPDS и программного пакета «fpeak». Определение параметров элементарных ячеек из дифрактограмм осуществляли с использованием программ «CelRef 4.0», уточнение полнопрофильного анализа Ритвелда в программе «FullProf 2008».

Согласно результатам РФА в системе Gd-Sr-Fe-O на воздухе установлено образование двух типов твердых растворов: $Sr_{1-x}Gd_xCoO_{3-\delta}$ и $Sr_{2-y}Gd_yCoO_{4-\delta}$ Установлено, что однофазные сложные оксиды $Sr_{1-x}Gd_xCoO_{3-\delta}$ образуются при $0.1\leq x\leq 0.4$ и $Sr_{2-y}Gd_yCoO_{4-\delta}$ - в интервале составов $0.8\leq y\leq 1.2$. Рентгенограммы всех однофазных оксидов удовлетворительно описываются в рамках тетрагональной ячейки пространственной группы *I4/mmm* (рис.1).

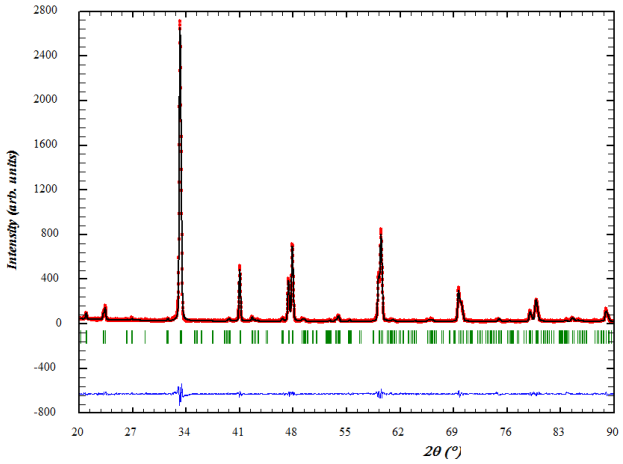


Рис. 1 - Рентгеновские данные для $Sr_{0.6}Gd_{0.4}CoO_{4-\delta}$

Для всех однофазных оксидов были рассчитаны параметры элементарной ячейки и координаты атомов. Показано, что при увеличении концентрации ионов Gd наблюдается уменьшение параметров и объёма элементарной ячейки для сложных оксидов, что связано с размерными эффектами.

Величину содержания кислорода однофазных оксидов $Sr_{1-x}Gd_xCoO_{3-\delta}$ определяли методам дихроматометрического титрования. Установлено, что при увеличении содержания гадолиния в $Sr_{1-x}Gd_xCoO_{3-\delta}$ величина δ уменьшается

Исследована химическая совместимость образцов с материалом твердого электролита ($Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$ и $Zr_{0.85}Y_{0.15}O_{2-\delta}$) в температурном интервале 800-1100°C.

Выражаю благодарность: Волкова Н.Е., Гаврилова Л.Я.

ВЛИЯНИЕ КРЕМНЕЗЕМНОГО МОДУЛЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ЦЕОЛИТОВ MFI, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНО-МИКРОВОЛНОВЫМ МЕТОДОМ

Митиненко А.С.

Российская Федерация, РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, alexeymitinenko@gmail.com

Изучены физико-химические свойства цеолитов MFI (ZSM-5) с кремнеземным модулем (SiO_2/Al_2O_3) 40, 87 и 136, синтезированных ускоренным гидротермально-микроволновым методом. Установлено влияние кремнеземного модуля на удельную поверхность, пористую структуру, и кислотные свойства материалов. Цеолит с кремнеземным модулем 40 испытан в превращении этилацетата, который может быть получен из продуктов ферментации биомассы.

Цеолиты структуры MFI (фирменное название ZSM-5) - кристаллические алюмосиликаты, каркас которых образован тетраэдрами [AlO_4] и [SiO_4], формирующими упорядоченную систему пор размером около 0,5 нм. Данные материалы являются эффективными катализаторами ряда процессов нефтехимии, характеризуются выраженным молекулярно-ситовым эффектом, наличием Бренстедовских и Льюисовских кислотных центров и высокой термической стабильностью. В настоящее время основным способом получения цеолитов MFI является трудоемкий и продолжительный гидротермальный метод. Альтернативой является гидротермально-микроволнового метод, в котором микроволновой способ нагрева реакционной смеси позволяет значительно сократить время синтеза и получить материал с более высокой степенью кристалличности.

Целью работы являлось изучение влияния кремнеземного модуля цеолитов MFI, синтезированных гидротермально-микроволновым методом, на их, пористую структуру, удельную поверхность и кислотные свойства.

Для проведения синтеза цеолитов MFI смесь стехиометрических количеств тетраэтилортосиликата, алюмината натрия, хлорида натрия и гидроксида тетра-н-пропиламмония помещали в тефлоновые автоклавы объемом 100 мл с датчиками температуры и давления, которые подвергали микроволновой обработке в установке Speed Wave-4 фирмы Berghof. Синтез проводили при температуре в автоклаве 190 °C, время кристаллизации 1,5 ч. После этого процедуры нагрева и кристаллизации повторялись. Полученный осадок отфильтровывали, промывали дистиллированной водой, сушили при 190 °C 1,5 часа и прокаливали при 550 °C до полного разложения органического темплата (достижения белой окраски порошка). Полученный цеолит в Na-форме переводили в H-форму ионным обменом с 0,1н водным раствором нитрата аммония при 85 °C с последующим прокаливанием аммонийной формы для удаления аммиака. В результате были синтезированы цеолиты HMFI с кремнеземным модулем 40, 87 и 136.

Кристаллическая структура полученных материалов определялась на дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 (Япония), детектор с графитовым монохроматором и медным антикатодом, Cu – Kα излучение, λ = 1.54187 Å. Полученные дифрактограммы сравнивали с дифрактограммами из базы данных ICDD. Фазовый состав синтезированных цеолитов соответствует структурному типу MFI, на что указывает наличие интенсивных пиков при 2θ = 7-10 и 23-25º.

Форму и размер частиц синтезированных цеолитов исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ), на электронных микроскопах Carl Zeiss NVision 40 и JEOL JSM-6390LA (Япония). Синтезированные образцы цеолитов MFI образованы частицами гексагональной формы размером 5x2 мкм (SiO_2/Al_2O_3=40), 4x2 мкм (SiO_2/Al_2O_3=87) и 2x1 мкм (SiO_2/Al_2O_3=136). Видно, что при увеличении кремнеземного модуля цеолита MFI размер частиц уменьшается от 5 до 2 мкм.

Величину удельной поверхности и пористую структуру синтезированных цеолитов определяли методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота на автоматическом сорбтометре ASAP 2000N Micromeritics. Удельная поверхность цеолитов MFI с кремнеземным модулем 40, 87 и 136 составила соответственно 260, 280 и 432 $м^2/г$, а объем пор 0,13, 0,15 и 0,19 $см^3/г$. Наибольшие значения удельной поверхности и объема пор, с преобладанием микропор в суммарном объеме, имеет цеолит MFI с кремнеземным модулем 136. Цеолиты MFI с кремнеземным модулем 40 и 87, имеющие значительно меньшие удельную поверхность и объем пор, характеризуются увеличением доли мезопор в суммарном объеме.

Количество кислотных центров цеолитов MFI с кремнеземным модулем 40, 87 и 136, определенное методом термодесорбции аммиака на приборе УСГА-101 (ООО "УНИСИТ", Россия), составило соответственно 686, 542 и 520 ммоль/г. Во всех цеолитах преимущественно присутствуют кислотные центры средней силы и сильные кислотные центры. Увеличение кремнеземного модуля цеолита MFI приводит к уменьшению общего количества кислотных центров, при этом доля слабых и сильных кислотных центров несколько возрастает, а доля кислотных центров средней силы понижается.

Цеолит MFI с кремнеземным модулем 40, синтезированный гидротермально-микроволновым методом, был впервые испытан в качестве катализатора превращения этилацетата. Этилацетат может рассматриваться в качестве возобновляемого сырья, поскольку может быть получен из этанола или этанола и уксусной кислоты- продуктов ферментации биомассы.

Наибольший выход жидких органических продуктов в расчете на поданный этилацетат, 20-23 % масс., достигается при 450-500 ºС и уменьшается до 11 % масс. с увеличением температуры до 600 ºС.

В настоящее время ведется расшифровка полного состава продуктов превращения этилацетата. В полученных жидких органических продуктах, наряду с углеводородами, в основном представленными бензол-толуол-ксилольной фракцией, содержатся уксусная кислота и ряд неидентифицированных кислородсодержащих соединений. Наряду с жидкими органическими продуктами образовывался отделяемый от них водный слой, содержавший примеси уксусной кислоты и ацетона. Также образуется значительное количество газообразных продуктов, содержавших преимущественно этилен и диоксид углерода.

Таким образом, в результате проделанной работы установлено влияние кремнеземного модуля на кислотность, размер частиц, удельную поверхность и объем пор цеолитов MFI, синтезированных ускоренным гидротермально-микроволновым методом. Впервые исследовано превращение этилацетата на цеолите MFI, синтезированном гидротермально-микроволновым методом. Установлена возможность получения жидких органических продуктов с преобладанием бензол-толуол-ксилольной фракции.

Автор выражает благодарность научному руководителю, академику РАН, д.х.н. Дедову А.Г., научным консультантам д.х.н. Локтеву А.С., к.х.н. Караваеву А.А., (РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина), а также к.х.н. Черняку С.А., МГУ имени М.В. Ломоносова и к.х.н. Баранчикову А.Е., ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова (исследования методом растровой электронной микроскопии), к.ф-м.н. Маслакову К.И., МГУ имени М.В. Ломоносова (исследования методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота), к.х.н. Смирнову А.В. и Беловой М.А., МГУ имени М.В. Ломоносова (исследования методом термодесорбции аммиака).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 19-03-00343 «Влияние природы гетерогенных катализаторов на их активность и селективность в получении продуктов нефтехимии из этилацетата – продукта переработки возобновляемого сырья»).

СИНТЕЗ АЛЮМОМАГНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОПТИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ

Мостовая К.С.

Россия, ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша», xenon9112@gmail.com

Россия, ФГУП "НПО "Техномаш"

Многие современные технологические узлы имеют в составе своей конструкции прозрачную оптическую керамику. Актуальность разработки таких материалов очень велика, так как используемые сейчас стекла зачастую характеризуются узким диапазоном пропускания, ограничивающимся одной спектральной областью (например, только видимого). Среди материалов-основ прозрачной керамики

особое место занимает алюмомагниевая шпинель (АМШ, $MgAl_2O_4$), так как пропускает излучение в широком диапазоне спектра: от инфракрасного до ультрафиолетового, а также имеет высокую температуру плавления, твердость, химическую стойкость и прочность, сохраняющиеся при высоких температурах.

Высокая чувствительность свойств керамики к чистоте, составу, структуре и дисперсности порошкообразных прекурсоров делает важной стадией получения плотной прозрачной керамики синтез порошков АМШ, который должен обеспечивать получение слабоагломерированных нанопорошковс высокой степенью химической и фазовой чистоты [1]. Твердофазные методы получения дисперсных, активных к спеканию порошков (помол в шаровых и вибромельницах) не обеспечивают выполнение этих требований, поэтому актуально использование низкотемпературных химических методов синтеза, а именно метод соосаждения [2,3], который позволяет получать нанопорошки заданной морфологии и состава при низких температурах.

Особенностью нанопорошков является их склонность к агломерированию. Наличие агломератов препятствует нормальному уплотнению керамики, приводит к формированию пористой, дефектной структуры и снижает спекаемость материала [4].

В данной работе был отработан метод соосаждения для получения высокодисперсного особочистого порошка АМШ, заключающийся в совместном осаждении гидроксидов Al и Mg из водного раствора солей, из которых синтезируется порошок АМШ. В данной работе был разработан модифицированный метод соосаждения на основе [4], позволяющий получать слабоагломерированные нанопорошки. Метод отличается двухстадийностью отжига для синтеза нанопоршка: на первой стадии при низкой температуре происходил первичный синтез зародышей АМШ, на второй — формирование слабоагломерированных нанопорошков АМШ. Второй этап синтеза происходил в среде расплавленной инертной соли KCl, препятствующей образованию агломератов.

Для получения алюмомагниевой шпинели использовались высокочистые порошки (содержание основного компонента выше 99 %) водорастворимых солей алюминия и магния — $Al(NO_3)_3*9H_2O$ “ч”, $Mg(NO_3)_2*6H_2O$ “ч”, дистиллированная вода, осадитель NH_4OH и добавка — 0,1% карбамид для снижения площади поверхности синтезируемых порошков [5].

Первым этапом является приготовление истинно ионного раствора солей алюминия и магния. Концентрация солей берется из расчета получения шпинели стехиометрического состава, то есть массового процентного соотношения $MgO:Al_2O_3$ = 28,2:71,8, и не превышает 40 % по массе. На этом этапе в раствор вводится карбамид. Второй этап технологии — осаждение гидроксидов алюминия и магния путем добавления осадителя с избытком в количестве: ионы Al и Mg:NH_4OH как1:1,01, что необходимо для протекания реакции осаждения. pH раствора должно составлять порядка 10-11. Следующим шагом являлась отмывка полученных гидроксидов от продуктов реакции, растворенных в воде до достижения pH=8-9 с последующей сушкой. Далее осуществляется двухстадийный синтез нанопорошка АМШ, с последующей отмывкой от KCl и сушкой порошка. Для дополнительного разбиения порошка проводится ультразвуковая обработка.

Были подобраны следующие параметры синтеза: концентрация солей в воде – 40 % по массе; температура первой стадии синтеза – 600 ºС, конечная температура – 900 ºС; скорость нагрева в температурном интервале образования шпинели – 3 ºС/мин; время выдержки при синтезе 2 ч. Температуры синтеза определялась методом синхронного термического анализа (СТА).

В результате синтеза образовались белые, мелкодисперсные порошки. Была измерена величина удельной площади поверхности порошка методом БЭТ, которая составила 160 $м^2/г$. Рассчитанный эквивалентный размер частиц — 10 нм

Элементный состав порошка определялся на рентгеновском спектрометре. Было установлено, что образцы нанопорошка АМШ не содержат в своем составе атомов других элементов.

Методом РФА определен фазовый состав полученного порошка шпинели. Согласно проведенному анализу, полученные результаты соответствуют высокодисперсному материалу. Основная фаза- шпинель. Размер ОКР составил 8-11 Å.

Определение распределения частиц по размерам было проведено методом лазерной дифракции. Был исследован порошок шпинели, обработанный после синтеза ультразвуком мощностью 500 Вт 3 минуты. Средний размер частиц составляет 15 мкм. Так как по результатам измерения удельной площади поверхности и данным РФА, размер частиц составляет порядка 10 нм, то полученная гистограмма распределения частиц отражает размер агломератов.

Таким образом, синтезированы и исследованы образцы высокодисперсного особочистого порошка алюмомагниевой шпинели с использованием кристаллогидратов нитратов алюминия и магния модифицированным методом соосаждения. Полученные порошки слабоагломерированы с размером агломератов порядка 15 мкм, обладают высокой химической чистотой, высокой удельной площадью поверхности, составляющей 160 $м^2/г$.

Список литературы:
1. Гольева Е.В., Михайлов М.Д., Дунаев А.А., Игнатенков Б.А. Влияние условий синтеза и структуры исходных нанокристаллических порошков на оптические свойтсва прозрачной керамики MgAl2O4 // Оптический журнал. – 2016. – Т. 83. - №2. – С. 67-72.
2. D.W. Roy. History of Spinel Development // DARPA/ARL. – Transparent Armor Workshop. – Annapolis, MD. – 1998.
3. Файков, П.П. Синтез и спекаемость порошков в системе MgO-Al2O3, полученных золь-гель методом: Дис. к.т.н. // РХТУ им. Д.И. Менделеева. – М. – 2007. – 165 с.
4. Мамонова Д.В. Синтез и исследование свойств наночастиц сложных оксидов на примере алюмоиттриевого граната и феррита висмута: Дис. к.х.н. // Санкт-Петербургский государственный университет. – С-П. – 2015. – 136 с.
5. В. А. Хуснутдинов, А. Л. Григорьев, Р. Х. Хузиахметов. Влияние карбамида на процесс осаждения гидроксида магния в системе $Mg(NO_3)_2$–NH_4OH // Вестник Казанского технологического университета. - 2011. - С. 182-187

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СЛОИСТОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НИКЕЛИД ТИТАНА - ТАНТАЛ

Насакина Е.О.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, nacakina@mail.ru

Композиционные материалы открывают все новые возможности во всех областях науки и техники, а следовательно, и социально-экономической сфере [1 - 6]. Соединение в одном объекте нескольких компонентов, формирующих единый, связанный объем, и при этом несущих каждый свою функциональную нагрузку, позволяет не только повышать характеристики будущего изделия, но и сочетать свойства сразу нескольких традиционных материалов, ранее видимые несовместимыми.

Например, перспективно получение коррозионно-стойкой и биосовместимой поверхности, сглаживающей недостатки никелида титана, материала, широко признанного за его уникальные механические свойства, но содержащего токсичный никель [7 - 13]. При этом крайне важно, чтобы новая поверхность не оказывала вредоносного воздействия на эти самые свойства.

Целью данной работы являлось исследование механических свойств композиционного материала на основе никелида титана с титановым поверхностным слоем в зависимости от времени магнетронного напыления.

Слоистый композиционный материал «подложка из никелида титана – поверхностный слой из титана», получали на комплексе Torr International с использованием метода магнетронного распыления [14 - 23] в газовой среде аргона при остаточном и рабочем давлениях ~ $4x10^{-4}$ Па и ~ 0,4 Па, соответственно. Для очистки, активации и полировки поверхности подложки проводилась бомбардировка ионами аргона с параметрами разряда Ue = 900 В, Ie = 80 мА – предварительное ионное травление. Температура на поверхности подложек при любом режиме не превышала 150 ºС. Магнетрон с мишенью из химически чистого титана работал при дистанции напыления порядка 20 см на постоянном токе 860 мА при напряжении 400 В в течение различного времени распыления (5-120 мин) при вращении подложки со скоростью 9 об/мин.

В качестве подложек использовали пластины и проволоку диаметром 280 мкм из наноструктурного нитинола состава 55.91 мас. % Ni – 44.03 мас.% Ti. Проволоки в исходном состоянии подвергали последовательной шлифовке поверхности наждачной бумагой от 180 до 1000 grit с конечной обработкой пастой Гои. Уменьшение диаметра составляло до 10 мкм по сравнению с исходным. Глубина поверхностных дефектов после обработки составляла менее 1мкм.

Морфологию и послойный элементный состав (в т.ч с использованием поперечных шлифов) поверхности материалов исследовали на растровом электронном микроскопе (РЭМ) TESCAN VEGA II

SBU, снабженном приставкой для энергодисперсионного анализа INCA Energy, электронном Оже-спектрометре JAMP-9500F фирмы JEOL в сочетании с ионным травлением при бомбардировке аргоном под углом 30° и атомно-эмиссионном спектрометре тлеющего разряда GDS 850A с высокочастотным источником переменного тока.

Исследование прочности при растяжении проводили на универсальной испытательной машине INSTRON 3382 со скоростью растяжения 1 мм/мин. Начальную расчетную длину измеряли с погрешностью ±0,1 мм. Начальный диаметр измеряли с погрешностью ±0,001 мм. Образец закрепляли в захватах испытательной машины так, чтобы крайние отметки, ограничивающие расчетную длину, отстояли от захватов машины на расстоянии не менее двух диаметров испытуемого образца. Захваты обеспечивали отсутствие проскальзывания образца при испытании. Испытание проволоки с определением относительного удлинения, предела текучести и временного сопротивления проводился по методикам ГОСТ 1497-84. Обработка результатов испытаний при определении характеристик механических свойств проводился в соответствии с ГОСТ 1497-84 с помощью программного обеспечения INSTRON Bluehill 2.0.

На одну экспериментальную точку испытывали по 3-7 образцов. Определялись значения условного предела текучести $\sigma_{0,2}$, предела прочности $\sigma_в$ и модуль Юнга δ.

Исследование образцов на разрыв показало, что компоненты композита не отслаиваются друг от друга даже в зоне разрушения. Предварительное ионное травление способствует лучшей адгезии. Формирование однородного поверхностного слоя улучшает прочностные механические характеристики основы, т.к. устраняет дефекты, способные привести к преждевременному разрушению материала, но незначительно уменьшает пластичность, причем с увеличением времени напыления она закономерно падает.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - кандидатов наук МК-4521.2018.8.

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

Список литературы:

1. П.М. Бажин, А.М. Столин, Н.В. Титов. Композиты и наноструктуры, 2015, 7(4), 2-9.
2. Столин А.М., Бажин П.М. Теор. основы хим. техн. 2014, 48(6), 1-13.
3. А.М. Столин, П.М. Бажин, М.И. Алымов. Российские нанотехнологии, 2014, 9(9-10), 1-13.
4. П.М. Бажин, П.А. Столин, А.М. Столин, А.О. Аверичев. Упрочняющие технологии и покрытия, 2016, 1, 20-24.
5. Кононова С.В., Корыткова Э.Н., Масленникова Т.П., Ромашкова К., Кручинина Е.В., Потокин И.Л., Гусаров В.В. Ж. общ. Химии, 2010, 80(6), 966
6. Krivoshapkin P.V., Mikhaylov V.I., Krivoshapkina E.F., Zaikovskii V.I., Melgunov M.S., Stalugin V.V. Microporous and Mesoporous Materials, 2015, 204, 276–281.
7. Заболотный В.Т., Колмаков А.Г., Севостьянов М.А., Насакина Е.О. Интеграл, 2013, 4(72), 42-45.
8. Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Гольдберг М.А., Демин К.Ю., Баикин А.С., Гончаренко Б.А., Черкасов В.А., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Материаловедение, 2014, 8, 40–46.
9. Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Гольдберг М.А., Демин К.Ю., Баикин А.С., Гончаренко Б.А., Черкасов В.А., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Материаловедение, 2014, 9, 30-37.
10. Gu Y.W., Tay B.Y., Lim C.S., Yong M.S. Biomaterials, 2005, 26(34), 6916–6923.
11. Гнеденков С.В., Шаркеев Ю.П., Синебрюхов С.Л., Хрисанфова О.А., Легостаева Е.В., Завидная А.Г., Пузь А.В. Хлусов И.А. Тихоокеанский мед. Ж. 2012, 1, 12 – 19.
12. Li P., Zhang X., Xu R., Wang W., Liu X., Yeung K.W.K., Chu P.K. Surf. Coat. Technol. 2013, 232, 370–375.
13. Cheng Y., Cai W., Li H.T., Zheng Y.F. Journal of Materials Science, 2006. - Vol. 41. – P. 4961–4964.
14. Кузьмичев А.И. Магнетронные распылительные системы. Кн. Введение в физику и технику магнетронного распыления. К.: Аверс, 2008. 244 с.
15. Акишин А.И., Бондаренко Г.Г., Быков Д.В. и др. Физика воздействия концентрированных потоков энергии на материалы. М.: Изд-во УНЦ ДО, 2004. 418 с.
16. Заболотный В.Т. Ионное перемешивание в твердых телах. М.: МГИЭМ(ТУ), 1997. 62 с.
17. Cheng Y., Cai W., Li H.T., Zheng Y.F.. J. Mater. Sci. 2006, 41, 4961–4964.
18. Zhang M., Yang B., Chu J., Nieh T.G. Scripta Mater. 2006, 54, 1227–1230.

19.Davoud Dorranian, Elmira Solati, Mohamadreza Hantezadeh, Mahmood Ghoranneviss, Amirhossein Sari. Vacuum, 2011, 86, 51-55.
20.Sterling Myers, Jianliang Lin, Roberto Martins Souza, William D. Sproul, John J. Moore. Surf. Coat. Technol. 2013, 214, 38–45.
21.Bernoulli D., Müller U., Schwarzenberger M., Hauert R., Spolenak R. Thin Solid Films, 2013, 548, 157–161.
22.Zhou Y.M., Xie Z., Ma Y.Z., Xia F.J., Feng S.L. Applied Surface Science, 2012, 258, 7314– 7321.
23.Navid A.A., Hodge A.M. Scripta Materialia, 2010, 63, 867–870.

КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ZrO_2-Al_2O_3 С НИЗКОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ СПЕКАНИЯ

Оболкина Т.О.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова РАН, tobolkina@imet.ac.ru

Композиционные керамические материалы системы ZrO_2-Al_2O_3 нашли широкое применение в качестве особо ответственных элементов конструкций в машиностроении, авиакосмической технике, медицине. К недостаткам данной керамики относится высокая температура спекания 1600-1750 °С, сопровождающаяся ростом кристаллов. Одним из вариантов снижения температуры спекания является введение специальных добавок [1]. Особый интерес среди спекающих добавок представляют добавки, образующие расплав. Несмотря на множество исследований по получению керамических материалов на основе системы ZrO_2-Al_2O_3, в литературе опубликовано незначительное количество исследований по использованию данных добавок. Использование таких добавок способствует существенному снижению температуры спекания и формированию мелкокристаллических или нанокристаллических материалов. Спекание таких материалов проходит по жидкофазному механизму, главным преимуществом которого является возможность существенного снижения температуры.

В данной работе проводились исследования влияния комплексных добавок, как способствующих спеканию за счет образования дефектов кристаллической решетки, так и добавок, образующих низкотемпературные расплавы, на температуру спекания, микроструктуру, фазовый состав и механические свойства ZrO_2-Al_2O_3 керамики. В качестве добавки стабилизирующей тетрагональную фазу диоксида циркония (t-ZrO_2) использовали Y_2O_3 в количестве 3 мол.% по отношению к ZrO_2. Содержание Al_2O_3 в композите составляло 5, 10 и 20 масс.%. Использовались 2-х и 3-х компонентные добавки, образующие расплавы на основе оксида кремния, содержащие следующие ионы металлов Li^+, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{3+}, Bi^{3+}, Mn^{4+}, с температурой плавления от 1000 до 1400 °С.

В работе применены оригинальные химические методы синтеза и получены нанодисперсные порошки с размером частиц 10-25 нм.

В результате применения нанодисперсных материалов и оригинальных добавок, а также отработки режимов спекания, были получены новые керамические материалы системы ZrO_2-5масс.%Al_2O_3, спеченные при 1250 °С с прочностью на изгиб 420 МПа.

Автор работы выражает глубокую благодарность чл.-корр. РАН, проф., заслуженному деятелю науки РФ Баринову С.М., научному руководителю к.т.н. Смирнову В.В. и всем сотрудникам лаборатории ККМ №20 ИМЕТ РАН.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ МК-5661.2018.8.

Список литературы:

1. Flegler A. J. et al. Cubic yttria stabilized zirconia sintering additive impacts: A comparative study //Ceramics International. – 2014. – Т. 40. – №. 10. – С. 16323-16335

РАЗРАБОТКА ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА НА ОСНОВЕ (Zr,U)N ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО РЕАКТОРА С ПРИМЕНЕНИЕМ ПОДХОДА ОКИСЛИТЕЛЬНОГО КОНСТРУИРОВАНИЯ

Огарков А.И.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, aogarkov@imet.ac.ru

В настоящей работе предпринята попытка по разработке топливной композиции (Zr,U)N, а также конструкции ТВЭЛа на её основе.

На рисунке 1 приведено поперечное сечение прототипа ТВЭЛа, собранного из пластин, которые представляют собой композицию (Zr,U)N, характеризующуюся высокой температурой плавления (~ 3 000°C), с покрытием на основе ZrN. Применяемая тепловая схема является одноконтурной, теплосъем осуществляется гелием или водородом, регулирование – стержнями из карбида бора.

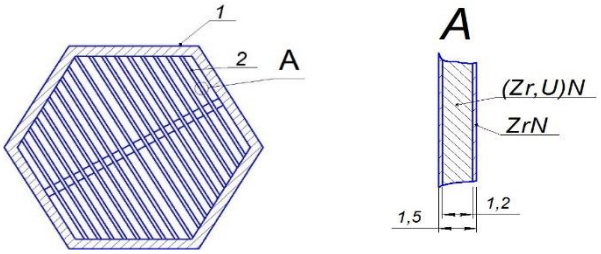


Рис. 1. - Конструкция ТВЭЛа высокотемпературного реактора.
1 - кожух тепловыделяющей сборки (ТВС) (молибден, ванадиевый сплав, нитрид титана или нитрид циркония); 2 – пластинчатый ТВЭЛ; А – поперечное сечение пластинчатого ТВЭЛа

Впервые прямой нитридизацией сплава Zr–U с применением подхода окислительного конструирования получена керамика, воспроизводящая форму исходной металлической заготовки.

В процессе высокотемпературной нитридизации сплава происходит снижение содержания урана в приповерхностном слое с одновременным концентрированием его в непрореагировавшей металлической фазе, что связано с б**о**льшим химическим сродством циркония к азоту по сравнению с ураном. Цирконий диффундирует из объема образца на его поверхность с образованием ZrN в то время, как уран локализуется в объеме непрореагировавшей металлической фазы, в которой возможно образование трехмерных дефектов (полости). После реализации процесса полной нитридизации сплава и нагреве его при температуре синтеза в атмосфере азота происходит собирательная рекристаллизация нитрида циркония и протекает выравнивание концентрации нитрида урана из объема образца к его поверхности.

Показано, что композиция (Zr,U)N характеризуется повышенной теплопроводностью, низким коэффициентом линейного расширения.

Проведены предварительное изучение нейтронно-физических характеристик, а также теплофизический расчет канала газового реактора.

Автор выражает благодарность докт. химич. н., проф., академику РАН Солнцеву К.А., канд. технич. н. Чернявскому А.С., канд. химич. н. Шевцову С.В., канд. химич. н. Ковалёву И.А., канд. технич. н. Шокодько А.В., канд. технич. н. Ашмарину А.А. (Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН), а также канд. технич. н. Шорникову Д.П. (Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ") за помощь в проведении исследовательской работы.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта no. 19-03-00983, в рамках государственного задания no. 075-00746-19-00 (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук).

СИНТЕЗ НАНОДИСПЕРСНЫХ КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИХ ПОРОШКОВ МЕТОДОМ СОЛЬВОТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ В УГЛЕВОДОРОДНЫХ МАСЛАХ ИНТЕРКАЛИРОВАННОГО α-$Co(OH)_2$

Пикурова Е.В.

Россия, Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, vitaelen@gmail.com

Используя различные физические и химические методы синтеза, можно получить наноструктуры с определенным размером, составом и морфологией. Один из новых подходов к синтезу наноразмерных металлических или оксидных частиц заключается в разложении прекурсоров на основе слоистых гидроксидов переходных металлов в процессе одностадийного сольвотермического синтеза. Например, в работах [1-2] сообщается о получении в одну стадию магнитных частиц Co_3O_4 с размером 40 нм в

результате сольвотермического разложения интеркалированного α-гидроксида кобальта (II) в среде н-бутанола при 200 °С и повышенном давлении.

В данной работе проведено исследование сольвотермического разложения интеркалированного додецилсульфатом натрия α-$Co(OH)_2$ (α-$Co(OH)_2$@SDS) [3] при атмосферном давлении и относительно невысоких температурах (200-400 °С), определено влияние условий синтеза (природы растворителя, температурных и временных режимов проведения процесса и т. д.) на размерно-морфологические характеристики частиц и состав образующихся фаз.

Термодеструкция α-$Co(OH)_2$@SDS, а также для сравнения немодифицированного α-$Co(OH)_2$ проводилась в течение 15 ч в углеводородных маслах различных марок: вакуумное ВМ-6, индустриальное И-40 и трансформаторное ГК при Т=400 °С в воздушной атмосфере. По результатам РФА установили, что при использовании α-$Co(OH)_2$@SDS в вакуумном масле образуется металлический Со с ГЦК-решеткой, в индустриальном основной фазой был CoO с небольшой примесью Co^0, а в трансформаторном – смесь CoO и Co^0. В то же время при сольвотермолизе в маслах немодифицированного α-$Co(OH)_2$ образующиеся продукты плохо окристаллизованы и, по данным ИК-спектроскопии, представляют собой гидроксид кобальта.

Согласно данным РФЭС, линию Co 2p3/2 образца, полученного в масле ВМ-6, можно разложить на несколько компонентов: пик при 778,5-778,7 эВ соответствует Co^0, два максимума в области 780,7-782,8 эВ относятся к Co^{2+} в составе гидроксида или оксида CoO, в области 784,1-788,2 эВ наблюдаются характерные для ионов кобальта сателлиты встряски. После воздействия Ar+, интенсивность максимума металлического кобальта (778,7 эВ) заметно увеличилась, что подтверждает наличие в полученных наночастицах металлического ядра. Аморфная фаза, имеющаяся во всех образцах, вероятно, представлена углеродом, что подтверждается данными РФЭС. На спектре C 1s можно выделить два максимума при 284,8 эВ и 285,5 эВ, соответствующих связям sp3-координированного углерода -C-C- и C−OH. Из анализа данных РФЭС можно предположить, что полученные наночастицы покрыты углеродной оболочкой.

По данным электронной микроскопии, морфология и размер частиц продуктов определяются составом органической среды. Так, в масле ВМ-6 получены сферические частицы с диаметром 20 нм, которые формируют более крупные субмикронные образования. В масле И-40 образуются частицы игольчатой формы, достигающие в длину 100-200 нм и толщиной 10-15 нм. В трансформаторном масле также наблюдаются агломераты размером около 100 нм, состоящие из сферических частиц диаметром 10 нм. Можно предположить, что различие в морфологии образцов связано с расхождением в физико-химических показателях углеводородных масел, таких как вязкость или температура вспышки.

По результатам исследования полученных продуктов методом магнитного кругового дихроизма, кривая намагничивания образцов, полученных в вакуумном масле, не имеет гистерезиса, что типично для суперпарамагнитных частиц. Магнитное поведение образцов, полученных в трансформаторном и индустриальном маслах, подобно вследствие схожести состава фаз: наблюдается довольно широкая петля гистерезиса с насыщением, подтверждающая образование ферромагнитных частиц.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю д.х.н. Сайковой С.В. за помощь в проведении экспериментов и обсуждении результатов исследования.

В работе использованы приборы Центров коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН и СФУ.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Правительства Красноярского края, Красноярского краевого фонда науки в рамках научного проекта № 18-43-243014: «Синтез магнитных наночастиц со структурой «ядро-золотая оболочка» для биомедицинских и каталитических приложений».

Список литературы:

1. Nethravathi, C. Ferrimagnetic Nanogranular Co_3O_4 through Solvothermal Decomposition of Colloidally Dispersed Monolayers of α-Cobalt Hydroxide/C. Nethravathi, S. Sen, N. Ravishankar, M.Rajamathi, C. Pietzonka, B. Harbrech//J. Phys. Chem. B. - 2005. -Vol. 109.- P.11468-11472.

2. Rajamathi, J.T. Delamination of Surfactant-Intercalated Brucite-Like Hydroxy Salts of Cobalt and Copper and Solvothermal Decomposition of the Resultant Colloidal Dispersions/ J.T. Rajamathi, A. Arulraj, N. Ravishankar, J. Arulraj // Langmuir. - 2008. -Vol. 24.– P. 11164 –11168.

3. *Линок (Пикурова), Е.В.* Синтез гибридных органо-неорганических материалов на основе гидроксида кобальта (II), полученного с использованием анионообменной смолы / *Е.В. Линок (Пикурова),* Г.Л.

Пашков, С.В. Сайкова, М.В. Пантелеева, А.М. Жижаев, С.А. Козлова // Известия ВУЗов. Серия: Химия и химическая технология. - 2015. - № 11.- С. 45–49.

РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ И СРЕДСТВ МНОГОКРИТЕРИАЛЬНОГО АНАЛИЗА УРОВНЯ ГОТОВНОСТИ ТЕХНОЛОГИЙ ОБРАБОТКИ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Проничкин С.В.

Россия, Федеральный исследовательский центр «Информатика и управление» Российской академии наук, pronichkin@mail.ru

Эффективность работы предприятия по обработке керамических материалов обусловлена сложным взаимодействием многочисленных факторов, таких как: ритм выпуска; энергозатраты; рабочая сила; оборудование; используемое сырье и т.д. Совокупность факторов, охватываемых методом обработки, используемого сырья и материалов, осуществляемых в процессе производства, составляют понятие технологии.

Современная промышленность применяет для обработки керамических материалов различные технологии, которые можно разделить на два больших класса [1, 2, 3]: механические и физико-механические.

В настоящее время наибольшее распространение получили технологии на основе механического способа обработки, такие как скалывание, резание и ударное разрушение, которые до настоящего времени являются наиболее распространенными.

Среди физико-технических способов обработки керамических материалов нашли широкое применение технологии обработки термореактивными газовыми горелками, токами высокой частоты, высокоскоростной водяной струей и плазменного разрушения.

В настоящее время активно разрабатываются новые технологии [4, 5, 6] обработки керамических материалов. Задача выбора технологии является многокритериальной и означает, что в ходе её реализации соблюдаются все необходимые ограничения технического, экологического, социального, финансового и другого характера. Показатели оценки эффективности технологии могут представлять собой набор индикаторов различного характера. Они могут выражаться как в качественной, так и количественной форме. Однако, только использование качественных показателей позволяет получить всестороннюю оценку. Качественный подход решения задачи выбора технологии позволяет преодолеть сложность такой задачи, которая заключается в отсутствии методов получения объективных количественных измерителей таких показателей как вклад разрабатываемой технологии в основное направление предприятия, вероятность успеха в реализации технологии, приращение уровня готовности технологии за планируемый период. Такая задача может быть решена введением целостной системы оценки уровней готовности технологий, включающей не только собственно оценку, но и вопросы системной интеграции технологии. Таким образом, преимуществом качественных показателей является возможность получения более широкой оценки за счет того, что оценка формулируется не в виде одного или нескольких количественных характеристик, а в виде качественного описания. В частности, в мировой практике нашла широкое применение шкала уровня готовности технологий [7, 8], которая представляет собой набор критериев для оценки технологии с точки зрения её внедрения, начиная от идеи и заканчивая готовым прототипом. Шкала уровня готовности позволяет последовательно сравнить степень готовности различных технологий по множеству критериев. Причем на любом из уровней готовности технологии используются коллективные экспертные оценки.

В качестве математического обеспечения обработки экспертных оценок предлагается использовать мультимножества [9, 10, 11]. Теоретическая модель мультимножества наиболее подходит для структуризации и анализа совокупности объектов, которые описываются многими вербальными признаками, а также могут присутствовать в нескольких версиях. Оценка технологии представляется как совокупность групп элементов $Ai = \{r_{Ai}(x) \circ x \,|\, x \in X, r_{Ai} \in Z_+\}$, где $r_{Ai} : X \to Z_+ = \{0,1,2,\ldots\}$ - функция кратности мультимножества, определяющая число вхождений оценок $x_j \in X$ в мультимножество Ai, по результатам i-ой экспертизы. Предлагается использовать совместно значения коэффициентов согласованности для подгрупп экспертов, и стремиться к их

суммарной максимизации в то же время, чтобы согласованность в подгруппах не сильно отличалась. Каждая технология оценивается каждым экспертом по многим критериям, поэтому осуществляется выделение подгрупп экспертов с согласованными мнениями по всем критериям с учетом их важности. Разработано программное обеспечение, реализующее описанные подходы.

Разработанное математическое и программное обеспечение применялось для решения задачи выбора наилучшей технологии для обработки функциональных керамических материалов. Оценка производилась с привлечением пяти экспертов по таким критериям как: степень поддержки программы разработки технологии; результативность теоретических и эмпирических проектных решений; полнота базовых элементов технологии; возможности совершенствования технологии, чувствительность технологии и др.

Применение предлагаемого математического и программного обеспечения на основе метрических пространств мультимножеств позволяет более адекватно, чем в случае применения существующих подходов, структурировать и провести анализ совокупности технологий, которые описываются многими вербальными признаками и присутствуют в нескольких версиях.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-01-00148.

Список литературы:

1. Singh B., Goel R. Engineering Rock Mass Classification. – NY: Wiley, 2011, P. 365.
2. Ulusay R. The ISRM suggested methods for rock characterization, testing and monitoring. - NY: Springer, 2015, P. 280.
3. Zhu H., Li X., Zhuang X. Recent advances of digitization in rock mechanics and rock engineering. Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering, Vol. 3, - 2011, P. 220-233.
4. Mikaeil R., Ozcelik Y., Yousefi R., Ataei M., Hosseini S. Ranking the sawability of ornamental stone using Fuzzy Delphi and multi-criteria decision-making techniques. International Journal of Rock Mechanics & Mining Sciences. Vol. 58, - 2013, P. 118–126.
5. Mikaeil R., Ataei M., Hoseinie S. Predicting the production rate of diamond wire saws in carbonate rocks cutting. Industrial Diamond Review. Vol. 3, - 2014, P. 28–34.
6. Souza A., Pinheiro B., Holanda J. Processing of floor tiles bearing ornamental rock-cutting waste. Journal of Materials Processing Technology, Vol. 210, - 2015, P. 1898-1904.
7. Altunok T., Cakmak T. A technology readiness levels (TRLs) calculator software for systems engineering and technology management tool. Advances in Engineering Software, Vol. 41, - 2010, P. 769–778.
8. Straub J. In search of technology readiness level (TRL) 10. Aerospace Science and Technology, Vol. 46, - 2015, P. 312-320.
9. Girish K. Multiset topologies induced by multiset relations. Information Sciences, Vol. 188, - 2012. P. 298–313.
10. John S. Relations and functions in multiset context. Information Sciences, Vol. 179, - 2009, P. 758–768.
11. Meagher K., Purdy A. Intersection theorems for multisets. European Journal of Combinatorics, Vol. 52, - 2016, P. 120–135.

ОЦЕНКА ТОКСИЧНОСТИ ПЛАНАРНОЙ НАНОГЛИНЫ КАОЛИНА И НАНОПЛЕНОК ОКСИДА ГРАФЕНА IN VITRO

Рожина Э.В.

Россия, Казанский федеральный университет, ИФМиБ, НИЛ OpenLab «Бионанотехнологии»
rozhinaelvira@gmail.com

Актуальность исследования токсичности оксида графена связана с увеличивающимся количеством публикаций о его использовании в качестве системы для доставки лекарств (Lee et al., 2019). Однако имеются сведения и о токсичности оксида графена для живых объектов (Sasidharan et al., 2017). В связи с этим актуальны поиски методов и агентов, снижающих токсичность оксида графена. В последние десятилетия разработаны новые подходы для использования природной планарной наноглины каолина. Например, широко описано практическое применение каолина при производстве керамики (Giullo, 1996), а также в качестве сорбирующего агента (Awad et al., 2017). Предполагается, что использование наноглины в будущем будет увеличиваться благодаря ее способности улучшать функциональные свойства материалов (Lai et al., 2013; Kryuchkova et al., 2016). В данной работе мы

сообщаем о способности природного минерала каолина снижать токсическое действие оксида графена при совместной инкубации с эукариотическими клетками в течение 24 часов (Рис.1). Объектом исследования стали клетки линии карциномы толстой кишки человека (HCT-116). Поскольку каолин и графен активно поглощаются клетками, вероятно, их конгломерация может происходить как во внешней среде, так на мембране и в цитозоле. Имеются сообщения о поступлении и распределении оксида графена, модифицированного полиэтиленгликолем в цитозоль клеток (Syama et al., 2017). В данной работе мы использовали МТТ-тест для оценки метаболической активности клеток, в частности - клеточных гидрогеназ. Более подробно процесс реализации МТТ-теста описан в нашей работе (Rozhina et al., 2019). Показано, что инкубация клеток с оксидом графена в концентрации 100 мкг/мл снижала жизнеспособность клеток на 40% в сравнение с контролем. При этом совместное внесение графена и каолина (100 мкг/мл) снижало отрицательный эффект графена почти на 20%. Внесение каолина в среду инкубации в концентрации 100 мкг/мл не влияло на жизнеспособность клеток млекопитающих.

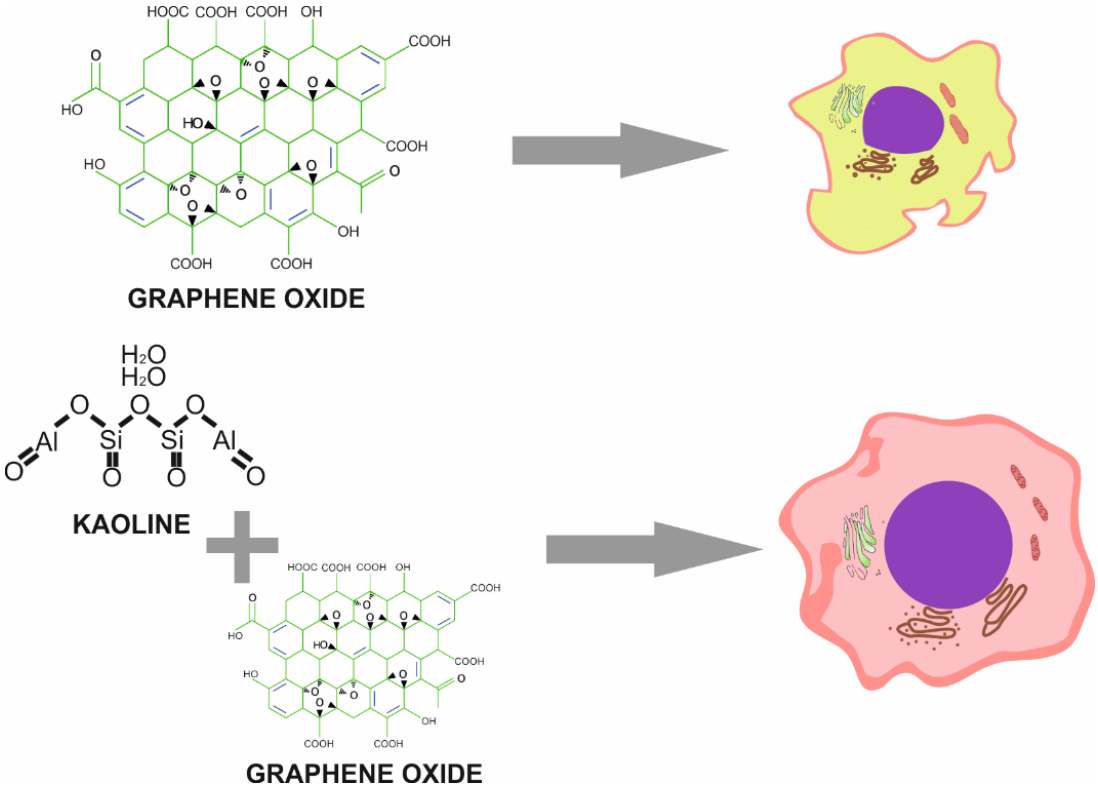


Рис. 1. - Схема интернализации наноматериалов клетками млекопитающих.

Таким образом, показано, что оксид графена снижает пролиферативную активность у карциномы толстой кишки человека (HCT116). Природная наноглина не оказывала токсического действия на клетки млекопитающих в исследуемой концентрации. Также каолин снижал токсическое действие графена на эукариотические клетки и не препятствовал его проникновению в клетки.

Благодарности:

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной в рамках государственной поддержки Казанского (Приволжского) федерального университета в целях повышения его конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров и грантов РФФИ № проекта 18-34-00306 «Наногибридные системы на основе магнитных наночастиц для 2D и 3D культур клеток» № проекта 18-34-20126 «Инженерия клеточной поверхности третьего поколения». Автор также благодарит д.б.н. Фахруллина Р.Ф. и м.н.с. Нигаматзянову Л.Р. за помощь в работе.

Список литературы:

1. K. Lee, P. Lo, G. Lee, J. Zheng, E. Cho, Carboxylated carbon nanomaterials in cell cycle and apoptotic cell death regulation, *Journal of Biotechnology,* 2019, **296,** 14-21.

A. Sasidharan, S. Swaroop, P. Chandran, S. Nair, M. Koyakutty, Cellular and molecular mechanistic insight into the DNA-damaging potential of few-layer graphene in human primary endothelial cells, *Nanomed.: Nanotechnol., Biol., Med.*, 2016, **12**(5), 1347-1355.
2. P. A. Ciullo, Industrial Minerals and Their Uses: A Handbook and Formulary, *Noyes Publication*, 1996.
3. M.E. Awad, A. Lopez-Galindo, M. Setti, M.M. El-Rahmany, C.V. Iborra, Kaolinite in pharmaceutics and biomedicine, International Journal of Pharm., 2017, 533(1), 34-48.
4. X. Lai, M. Agarwal, Y. Lvov, C. Pachpande, K. Varahramyan, F. Witzmann, Proteomic profiling of halloysite clay nanotube exposure in intestinal cell co-culture, J. Appl. Toxicol., 2013, 33(11), 1316–1329.
5. M. Kryuchkova, A. Danilushkina, Y. Lvov, R. Fakhrullin, Evaluation of toxicity of nanoclays and graphene oxide: in vivo A Paramecium caudatum study, *Environ. Sci.: Nano.*, 2016, **3**(2), 442-452.
6. Syama, C.P. Aby, T. Maekawa, D. Sakthikumar, P.V. Mohanan, Nano-bio compatibility of PEGylated reduced graphene oxide on mesenchymal stem cells, 2D Materials, 2017, 4(2), 025066.
7. E. Rozhina, S. Batasheva, A. Danilushkina, M. Kryuchkova, M. Gomzikova, Y. Cherednichenko, L. Nigamatzyanova, F. Akhatova and R. Fakhrullin, Kaolin alleviates the toxicity of graphene oxide for mammalian cells // MedChemComm, 2019, DOI: 10.1039/C8MD00633D.

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ НА ОСНОВЕ КЕРАМИКИ, ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОДОМ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО КОНСТРУИРОВАНИЯ

Рубцов И.Д.
Россия, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, rubtsov.ivan3791@gmail.com

Целью данной работы является создание керамических термопар методом окислительного конструирования и определение их качественных характеристик.

Керамические нитридные материалы обладают очень высокими температурами плавления, обладают высокой электропроводимостью, что делает перспективным использование керамики в качестве термопар[1].

В основе большинства известных способов получения керамических материалов лежат процессы спекания порошков. Устройство термопары предполагает наличие спая, изготовить который классическими методами создания керамики очень трудно. Поэтому был выбран подход окислительного конструирования, заключающийся в резистивном нагревании заготовки в окислительной атмосфере[2]. Заготовка представляла из себя соответствующую металлическую термопару из переходных металлов подгруппы ванадия и титана.

Азот образует с переходными металлами подгруппы ванадия и титана большую область твердых растворов[3].

Большой интерес представляет изучение границы двух разных нитридов после процесса окислительного конструирования.

Полученные термопары проявляют термоэлектрические свойства (рисунок 1)

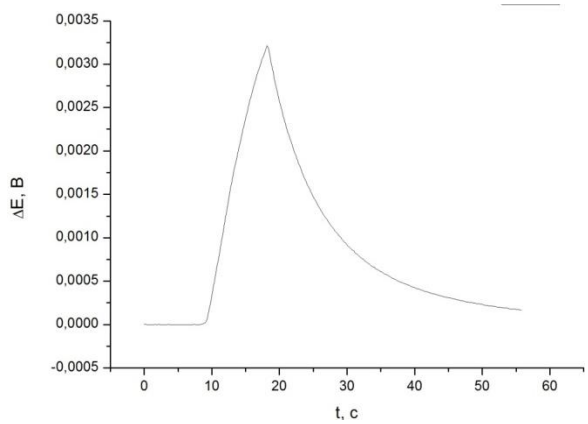


Рис. 1. - Нагревание термопары TiN-ZrN при 970°C

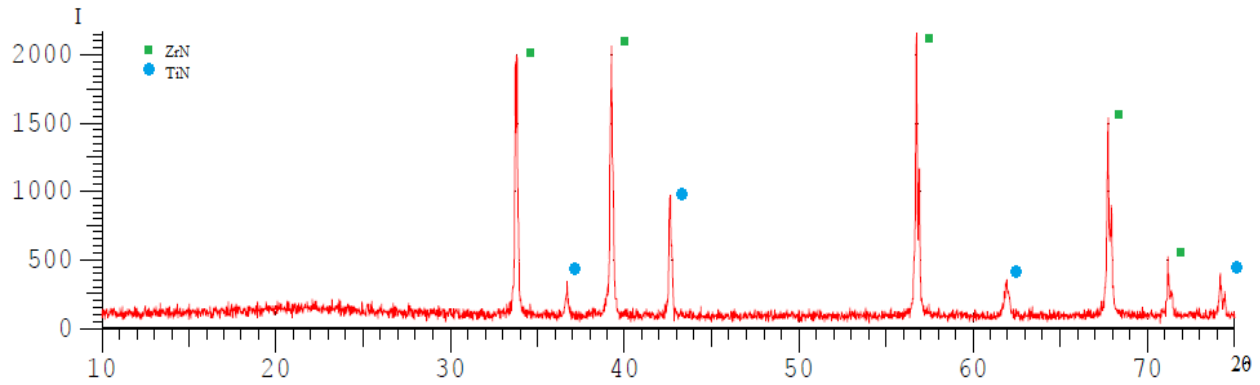


Рис. 2. – Рентгенограмма порошковой пробы термопары TiN-ZrN

Выражение благодарности Ковалеву И.А., Кочанову Г.П., Шокодько А.В., Чернявскому А.С., Солнцеву К.А.

Список литературы:
1. Бурков А.Т., Федотов А.И., Касьянов А.А., Пантелеев Р.И., Накама Т. Методы и устройства измерения термоЭДС и электропроводности термоэлектрических материалов при высоких температурах // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2015. Том 15. № 2. С. 173–195.
2. Солнцев К.А., Шусторович Е.М., Буслаев Ю.А. Окислительное конструирование тонкостенной керамики // Доклады академии наук. 2001. том 378, № 4, с. 492-499.
3. Шокодько А.В. Окислительное конструирование компактных керамик на основе нитридов V, Nb, Ta и Ti. Диссертация на соискание учёной степени кандидата технических наук. М. 2018, 119 с.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ В-ТКФ ИЗ КАЛЬЦИЙДЕФИЦИТНОГО ГИДРОКСИАПАТИТА, ДОПИРОВАННОГО ИОНАМИ МАРГАНЦА, С СООТНОШЕНИЕМ (Ca+Mn)/P = 1,5

Рыжов А.П.
Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (ИМЕТ РАН), r_alex94@mail.ru

В настоящее время золотым стандартом при лечении заболеваний костной ткани является эндопротезирование. Такой подход приводит к частичному или полному восстановлению функций костной ткани, но в тоже время сопряжен с рядом недостатков, таких как долгое время реабилитации, вероятность отторжения имплантата и т.п. В этом свете разработка материалов, подходов и методов, направленных на полное восстановление нативной костной ткани в парадигме регенеративного подхода, призванного устранить недостатки эндопротезирования, является актуальной задачей для современного медицинского материаловедения. Поэтому представляет интерес исследование биорезорбируемых материалов, таких, как кальцийфосфатные. В последние годы усилия исследователей сосредоточены на улучшении их свойств, таких как контролируемая скорость резорбции, механическая прочность и ряд других. Один из подходов, способных обеспечить контроль свойств, а также придать новые – допирование кальцийфосфатных материалов различными ионами. Присутствие ионов ряда элементов – магния, натрия, стронция, калия и др. положительно сказывается на процессах остеогенеза. Марганец, являясь микроэлементом, играет важную роль в нормальном росте и метаболизме костной ткани, а его присутствие положительно сказывается на пролиферации, дифференцировке и минерализации остеобластов. [1,2]. Настоящая работа посвящена особенностям формирования структуры одного из наиболее распространённых фосфатов кальция – β-трикальйцийфосфата (β-ТКФ), допированного марганцем.

Синтез порошков трикальцийфосфата и марганец-замещенного трикальцийфосфата проводили методом осаждения из водных растворов в соответствии с уравнениями реакций:

$$3Ca(NO_3)_2 + 2(NH_4)_2HPO_4 + 2NH_4OH \rightarrow Ca_3(PO_4)_2 + 6NH_4NO_3 + 2H_2O \quad (1)$$

$$(3\text{-}x)Ca(NO_3)_2 + xMn(CH_3COO)_2 + 2(NH_4)_2HPO_4 + 2NH_4OH \rightarrow \quad (2)$$

$$\rightarrow Ca3\text{-}xMn_x(PO_4)_2 + 2xCH_3COONH_4 + (6\text{-}2x)NH_4NO_3 + 2H_2O,$$

где x=0,1; 0,01; 0,001

Порошки сушились при 80ºС до высыхания, и прокаливались при температурах от 400 до 900ºС. Изучали фазовый состав, ИК-спектры, определяли содержание марганца методом атомной абсорбции, проводили исследования ДСК-ТГ, а также изучали порошки методом просвечивающей электронной микроскопии.

По результатам фазового анализа и ИК-спектроскопии установлено, что основной фазой полученных порошков является β-ТКФ. При 400ºС порошок представляет собой аморфизованный кальций-дефицитный гидроксиапатит с соотношением Ca/P = 1,5. Содержание марганца в составе порошков близко к заложенному. По результатам ДСК-ТГ установлено, что формирование структуры β-ТКФ происходит при температурах 700-750ºС (рис.1).

Изучали микроструктуру полученных порошков, прокалённых при температурах 650 и 750ºС (до и после фазового перехода).

Таким образом, в работе проведено исследование физико-химических свойств β-ТКФ, допированного различными количествами ионов марганца, изучены особенности формирования фазы β-ТКФ. Такие порошки могут найти применение при создании медицинской биокерамики, покрытий, а также кальцийфосфатных цементов.

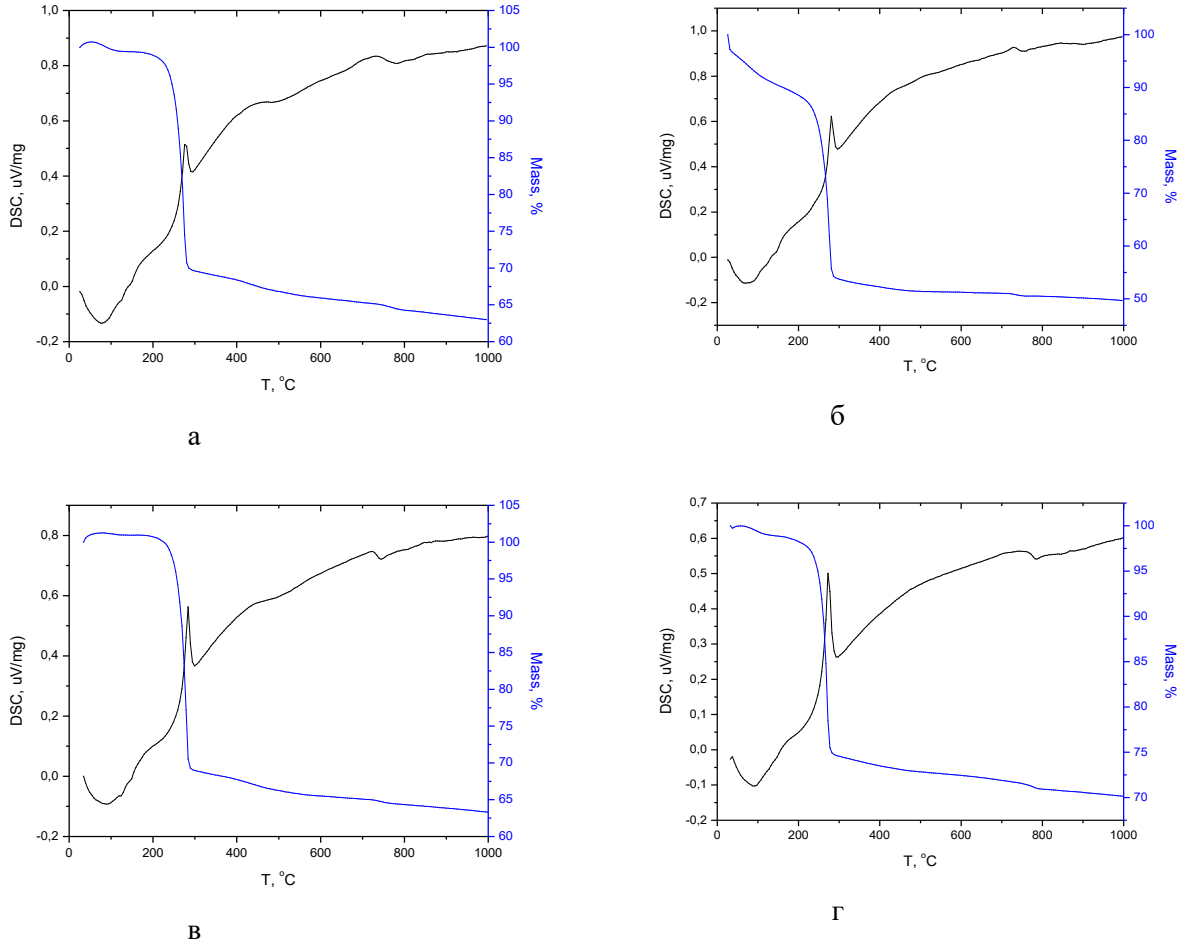


Рис 1. - Кривые ДСК-ТГ, полученные для образцов (а)-ТКФ, (б)-0.1MnТКФ, (в)-0.01MnТКФ, (г)-0.001MnТКФ.

Выражение благодарности

Автор благодарит зав. лаб. №20 ИМЕТ РАН чл.-корр РАН, проф. С.М. Баринова, а также сотрудников лаб.№ 20 – в.н.с. к.х.н. Фадееву И.В. и с.н.с. к.т.н. Фомина А.С. за помощь в проведении экспериментов и обсуждение полученных результатов.

Работа выполнена по госзаданию №075-00746-19-00.

Список литературы:
1. Aaseth J., Boivin G., Andersen O. Osteoporosis and trace elements–an overview //Journal of Trace Elements in Medicine and Biology. – 2012. – Т. 26. – №. 2-3. – С. 149-152.
2. Boanini E., Gazzano M., Bigi A. Ionic substitutions in calcium phosphates synthesized at low temperature //Acta biomaterialia. – 2010. – Т. 6. – №. 6. – С. 1882-1894.

ДВУСЛОЙНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ РАСПЛАВНО-ОКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Седов М.С.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН), distreldb@gmail.com

В настоящее время наиболее перспективными материалами электролитов для топливных элементов являются $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{2-\delta}$ (GDC) и $Zr_{0,92}Y_{0,08}O_{2-\delta}$ (YSZ). Однако, при одинаковой температуре YSZ имеет на порядок меньший уровень ионной проводимости, чем GDC, но у GDC существует проблема возникновения электронной проводимости свыше 600 ºС, приводящая к омическим потерям и снижению КПД устройств на его основе. В связи с этим, для повышения мощности и КПД устройств на основе топливных элементов в качестве электролита желательно использовать другой кислород-ионный проводник, лишенный электронной составляющей. Таким материалом мог бы стать δ-Bi_2O_3 с высокой кислород-ионной проводимостью (~2 См/см выше 730 °С) [1], однако его применение затруднено из-за возможного растрескивания при полиморфном превращении α-Bi_2O_3 → δ-Bi_2O_3. Решить эту проблему можно путем формирования в δ-Bi_2O_3 жидкоканальной зернограничной структуры (ЖЗГС), возникающей в результате смачивания границ зерен δ-Bi_2O_3 ионопроводящим расплавом. В качестве такого электролита с ЖЗГС ранее был рассмотрен композит δ-Bi_2O_3 – 0,2 мас.% B_2O_3, состоящий выше 730 °С из твердого (δ-Bi_2O_3) и расплава [2].

Предварительные испытания электролита δ-Bi_2O_3 – 0,2 мас.% B_2O_3 показали, что наряду с преимуществами (высокая ионная проводимость и газоплотность), данный материал недостаточно устойчив в восстановительной среде (H_2, CO). В этой связи, целью работы является разработка новых двуслойных электролитов GDC/δ-Bi_2O_3 – 0,2 мас.% B_2O_3 и YSZ/δ-Bi_2O_3 – 0,2 мас.% B_2O_3, в которых GDC или YSZ защищают δ-Bi_2O_3 – 0,2 мас.% B_2O_3 от восстановления со стороны анода.

В рамках данного исследования были синтезированы и испытаны функционально-градиентные бислойные электролиты GDC / δ-Bi_2O_3-0,2 мас.% B_2O_3 или YSZ / δ-Bi_2O_3-0,2 мас.% B_2O_3. Построены вольт-амперные кривые и спектры импеданса электрохимических ячеек на их основе, оценены удельные мощности единичных топливных элементов «воздух // Pt // δ-Bi_2O_3-0,2 мас.% B_2O_3 / GDC // Ni – 50 мас.% GDC // H_2» и «воздух // Pt // δ-Bi_2O_3-0,2 мас.% B_2O_3 / YSZ // Pt // H_2», составившие 29 и 10 мВт/см^2, соответственно (рис. 1). Мощность электрохимических ячеек может быть увеличена до 1 Вт/см^2 при уменьшении толщины слоев электролитов GDC и YSZ до 15 и 5 мкм, соответственно.

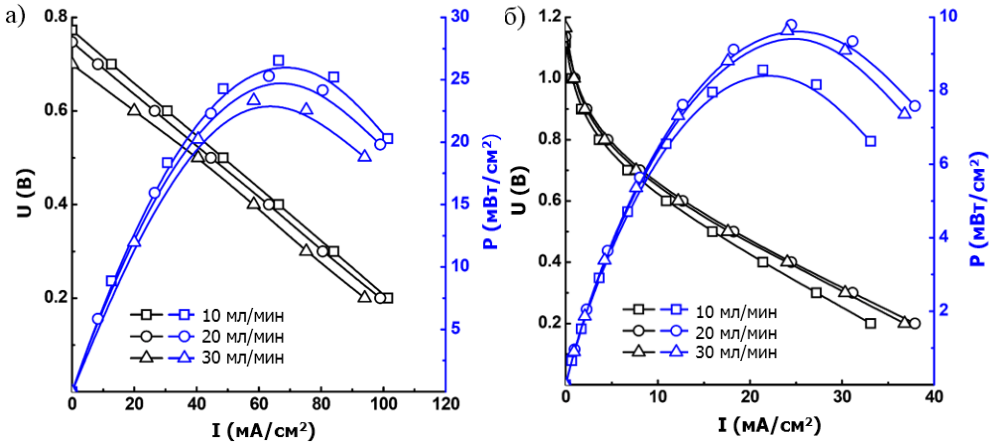


Рис. 1 – Вольт-амперные характеристики при 750 °С топливных элементов на основе электролитов: а) GDC / δ-Bi_2O_3 – 0,2 мас.% B_2O_3; б) YSZ / δ-Bi_2O_3 – 0,2 мас.% B_2O_3.

Автор выражает благодарность научным руководителям: зав. лабораторией функциональной керамики № 31 ИМЕТ РАН д.ф.-м.н. Белоусову В.В. и в.н.с., к.х.н. Федорову С.В.

Список литературы:
1. Shuk P., Guth U., Gopel W. Oxide ion conducting solid electrolytes based on Bi2O3 // Solid State Ionics, 1996. V. 89. P. 179-196.
2. Belousov V.V, Fedorov S.V. A highly conductive electrolyte for molten oxide fuel cells // Chem. Commun., 2017. V. 53. P. 565-568.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЛИСТОВ NiO ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМ МЕТОДОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ В КАЧЕСТВЕ ПРЕКУРСОРА АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА НИКЕЛЯ

Симоненко Т.Л.
Россия, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, egorova.offver@gmail.com

В последнее время повышенное внимание привлекает направление получения иерархических наноструктур, которые за счёт анизотропии свойств и самоорганизации позволяют существенно повысить функциональные характеристики материалов, используемых для альтернативных устройств генерации и хранения электроэнергии, а также при изготовлении газовых сенсоров. Одним из наиболее перспективных подходов к синтезу, позволяющих формировать иерархически организованные структуры, является комбинация золь-гель технологии и гидротермального метода. На сегодняшний день в качестве прекурсоров для золь-гель синтеза все чаще используют ацетилацетонаты металлов [1, 2]. Применение такого типа прекурсоров, в отличие от классических, позволяет получать нанопорошки и тонкопленочные наноматериалы сложного химического состава, целевые характеристики которых возможно задавать, изменяя состав координационной сферы комплексов и, соответственно, реакционную способность, а также реологические характеристики их растворов в процессе гидролиза и поликонденсации. Таким образом, целью данной работы являлось изучение процесса формирования иерархических наноструктур NiO с использованием в качестве прекурсора ацетилацетоната никеля при комбинации золь-гель технологии и гидротермальной обработки.

Получение иерархических структур NiO в виде нанолистов проводилось с использованием в качестве прекурсоров ацетилацетоната никеля, раствор которого в бутиловом спирте подвергался термообработке, сопровождающейся частичным деструктивным замещением хелатных лигандов на алкоксильные группы. При достижении определенной степени экранирования центрального атома инициировался процесс гидролиза и формирование твёрдой дисперсной фазы, которая далее отделялась центрифугированием и промывалась дистиллированной водой и этиловым спиртом. Полученный таким образом порошок далее диспергировался в дистиллированной воде с образованием золя, который подвергался гидротермальной обработке в тефлоновом автоклаве при температуре 150ºС в течение 2 часов, после чего снова отделялся центрифугированием и промывался дистиллированной водой и этанолом.

Далее было изучено термическое поведение (ток воздуха 250 мл/мин, скорость нагрева 10º/мин) полученного оксидного порошка до температуры 1000°С. Кристаллическая структура исследована с помощью рентгенофазового анализа, результаты которого также позволили оценить средний размер кристаллитов. С помощью растровой и просвечивающей электронной микроскопии было показано формирование иерархических структур, состоящих из нанолистов длинной порядка 35 нм и толщиной несколько нанометров, перспективных для использования в качестве компонентов электродов суперконденсаторов и рецепторных слоёв резистивных газовых сенсоров.

Автор выражает благодарность В.М. Ивановой, Н.П. Симоненко, Е.П. Симоненко, В.Г. Севастьянову, Н.Т. Кузнецову за помощь в проведении исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке стипендии Президента Российской Федерации молодым учёным и аспирантам (проект СП-2407.2019.1).

Список литературы:
1. Egorova T. L., Kalinina M. V., Simonenko E. P. et al, Liquid-Phase Synthesis and Physicochemical Properties of Xerogels, Nanopowders and Thin Films of the CeO_2–Y_2O_3 System // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2016. – V. 61. – №. 9. – P. 1061-1069.
2. Simonenko N. P., Simonenko E. P., Sevastyanov V. G., Kuznetsov N. T. Production of 8%Y_2O_3–92%ZrO_2 (8YSZ) Thin Films by Sol–Gel Technology // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2015. – V. 60. – №. 7. – P. 795-803.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ 3D ПЕЧАТИ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ЦИФРОВОЙ ОБРАБОТКИ СВЕТА

Смирнов С.В.

Российская Федерация, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской Академии Наук, serega_smirnov92@mail.ru

Возможность получения керамических имплантатов с заданными параметрами формы, структуры, конфигурации, поровой архитектуры (определенным размером пор и их связанность между собой) высокого разрешения, становится возможным при создании образцов способом 3D печати. Фактор регулирования поровой архитектуры является важным для поддержания биологических потоков, васкуляризации и жизнедеятельности остеообразующих клеток, что обеспечивает однородное формирование костной ткани. Решить проблему создания керамических материалов заданной формы с высоким разрешением стало возможно с использованием аддитивных технологий с применением 3D принтеров и программного моделирования формы и структуры образца. Среди перспективных 3D методов можно выделить микростереолитографию [1], позволяющую по компьютерной модели получить композиты полимер – керамика. 3D печать производится посредством метода цифровой обработки света (от англ. “Digital Light Processing”, сокр. “DLP”). Технология метода получения керамических образцов основана на фотополимеризации смеси мономеров, фотоинициаторов и керамического порошка при воздействии источника ультрафиолетового света (γ = 250 - 405 нм) [2]. Источником излучения является проектор с высокой плотностью пикселей, что позволяет полимеризовать 2D сечение с точностью от 10 мкм и толщиной от 35 мкм, при одноразовой экспозиции (от 2 до 250 сек). Таким образом, слой за слоем, путем многократных повторений, из 2D-сечений, возможно получить 3D-модель сложной формы высокого разрешения. После печати, для получения конечного продукта, необходимо произвести серию технологических операций: удаление органической связки, спекание керамики с заданными прочностью, фазовым составом и микроструктурой. Однако почти все операции на пути 3D печати сопряжены с комплексом технологических проблем. В первую очередь, это разработка составов светоотверждающихся полимерных композиционных суспензий, содержащих керамический порошок в различном массовом соотношении. Помимо этого, такие факторы, как седиментационная устойчивость (способность сопротивляться расслоению суспензии), вязкость суспензии, играют непосредственную роль при печати керамических материалов. Таким образом, необходимо подобрать условия печати, при которых адгезия материала в первую очередь происходила к столику, а не к пленке, т.е. ко дну ванны со стороны источника излучения. Также, при высоких концентрациях керамического порошка получаются очень вязкие суспензии, что не позволяет формировать однородные по структуре материалы (расслой, трещины, крупные раковины и т.д.) И наоборот, уменьшение содержания порошка приводит к потере контакта между частицами и разрушению образцов в процессе последующего обжига. Решить данные проблемы можно за счет оптимизации состава материалов в процессе печати, использования добавок, регулирующих вязкость и концентрацию суспензий. Таким образом, решить проблему создания керамических материалов с высоким разрешением сложной формы возможно за счет разработки новых составов в системе керамика – полимер для 3D печати и новых составов керамики с низкой температурой спекания, специально разработанных под конкретные методы аддитивных технологий. Однако зарубежные разработки в данном направлении имеют закрытый характер, защищенный коммерческой тайной, продукты на отечественном рынке (составы отверждающих смол и керамические композиции для аддитивных технологий) имеют высокую стоимость и, как правило, неизвестную или частично известную рецептуру.

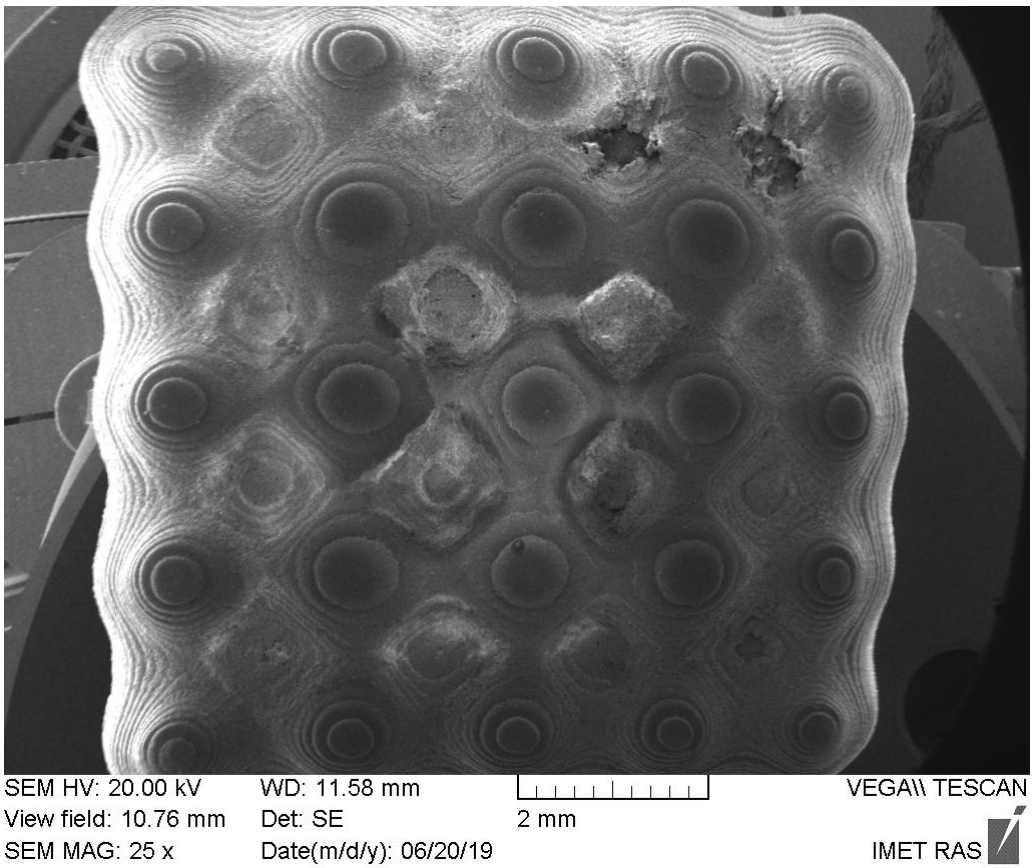


Рис. 1. – Композиционный образец полимер – трикальцийфосфат, полученный методом проекционной микростереолитографии.

В настоящей работе проведены исследования влияния частиц керамики на основе ZrO_2 и трикальцийфосфата (ТКФ), полученные методом химического осаждения, на седиментационную устойчивость суспензий в зависимости от концентрации компонентов. Керамические частицы вводили в количестве до 40 об. % в светоотверждающие смолы. Для повышения устойчивости в композиции добавляли органические ПАВ в виде солей органических кислот. Проводили исследования по снижению вязкости систем полимер – керамика, например, добавляли толуол. Кроме того, керамические порошки специально обрабатывали с целью нанесения на них органической прослойки, например, олеиновой кислоты. В результате проведенной работы были разработаны составы полимер-керамика (ZrO_2, ТКФ), обладающие низкой вязкостью и седиментационной устойчивостью.

На основании разработанных композиций, содержащих до 60 масс. % керамических частиц, была произведена печать образцов керамика-полимер размером до 10-12 мм.

Полученные образцы обжигали до получения плотно спеченной керамики.

Прикладная значимость проведенных работ заключается в возможности получения новых прочных и трещиностойких материалов для медицины на основе диоксида циркония - имплантаты для суставов и остеокондуктивных материалов на основе трикальцийфосфата с заданной пористой архитектурой для восстановления костной ткани.

Синтез и исследование композиционных материалов керамика-полимер выполнено при финансовой поддержке гранта 18-29-11053мк. Исследование и спекание нанодисперсных порошков ZrO_2 было выполнено при финансовой поддержке стипендии Президента СП-3724.2018.4.

Выражение благодарности: Всем сотрудникам лаб. №20 Композиционных керамических материалов.

Список источников:

1. Zheng X., Lee H. Weisgraber T.H., Shusteff M., DeOtte J., Duoss E.B., Kuntz J.D., Biener M.M., Ge Q., Jackson J.A., Ultralight, ultrastiff mechanical metamaterials //Science. – 2014. – Т. 344. – №. 6190. – С. 1373-1377.

2. Kovalenko I., Garan M. Effect of UV radiation by projectors on 3D printing. MATEC Web of Conferences – 2017. – 88 , 0100. – P. 1-5.

РАЗРАБОТКА НОВЫХ МЕМБРАННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ВАНАДАТОВ НИКЕЛЯ И МЕДИ

Соловьева А.А.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН), annettesoloofficial@gmail.com

Актуальным направлением неорганического мембранного материаловедения является создание новых материалов ионно-транспортных мембран для получения чистого кислорода, необходимого для микро-, наноэлектроники и фармацевтики [1], поскольку многие известные материалы мембран не обеспечивают получение продукта высокой чистоты. Альтернативой традиционно используемым керамическим или керметным материалам ионно-транспортных мембран могут стать расплавно-оксидные композиты со смешанной кислород-ионно-электронной проводимостью при 500 – 850 °С [2]. Достоинством таких мембран является высокая селективность процесса концентрирования кислорода: благодаря наличию смачивающей расплавленной манжеты по границам зерен твердого скелета и формированию в материале так называемой «жидкоканальной зернограничной структуры» принципиально возможно получать продукт высокой чистоты [3]. Примером данных мембранных материалов являются композиты $BiVO_4$ – V_2O_5 [4] и ZrV_2O_7 – V_2O_5 [5] с жидкоканальной зернограничной структурой, в которых твердая фаза ($BiVO_4$ или ZrV_2O_7) проводит электроны, а жидкая обладает смешанной ионно-электронной проводимостью. Однако, скорость переноса кислорода через эти расплавно-оксидные мембранные материалы ограничивается недостаточным уровнем их электронной проводимости, которую можно увеличить заменой слабопроводящих $BiVO_4$ или ZrV_2O_7 на NiV_2O_6 или $Cu_2V_2O_7$, чья проводимость на порядок величины выше [6].

В настоящей работе получены расплавно-оксидные композиты NiV_2O_6 – 25 мас.% V_2O_5 и $Cu_2V_2O_7$ – 20 мас.% CuV_2O_6 (объемная доля расплава ~ 30 %), изучены их транспортные свойства (общая электропроводность, число переноса ионов кислорода и проницаемость по кислороду) при 680 – 740 °С и 650 – 690 °С, оценена селективность процесса концентрирования кислорода. Показано, что композит $Cu_2V_2O_7$ – 20 мас.% CuV_2O_6 обладает высокими коэффициентом проницаемости по кислороду $1 \cdot 10^{-9}$ моль·см$^{-1}$·с$^{-1}$ при 690 °С и селективностью по кислороду (к азоту) > 2000 и может быть использован для получения высокочистого кислорода из воздуха.

Автор выражает признательность зав. лаб. функциональной керамики № 31 ИМЕТ РАН д.ф.-м.н. В.В. Белоусову и с.н.с., к.х.н. И.В. Кульбакину за оказанное содействие и поддержку.

Список литературы:

1. Zhu X., Yang W. Mixed conducting ceramic membranes: fundamentals, materials and applications. – Berlin: Springer, 2017. – 367 p.
2. Belousov V.V. Electrical and mass transport processes in molten oxide membranes // Ionics, 2016. V. 22. P. 451-469.
3. Belousov V.V., Kulbakin I.V., Fedorov S.V., Klimashin A.A. Novel molten oxide membrane for ultrahigh purity oxygen separation from air // ACS Appl. Mater. Interfaces, 2016. V. 34. P. 22324-22329.
4. Белоусов В.В., Федоров С.В. Ускоренный массоперенос с участием жидкой фазы в твердых телах // Успехи химии, 2012. Т. 81. С. 44-64.
5. Кульбакин И.В., Федоров С.В., Воробьев А.В., Белоусов В.В. Транспортные свойства композитов ZrV_2O_7 – V_2O_5 с жидкоканальной зернограничной структурой // Электрохимия, 2013. Т. 49. С. 982-986.
6. Palanna O.G., Shashi Mohan A.L., Biswas A.B. Electrical and magnetic properties of 3d-transition metal vanadates // Proc. Indian Acad. Sci. A., 1977. V. 86. P. 455-463.

БИОИНЕРТНЫЕ ЭЛЕКТРОВЗРЫВНЫЕ ПОКРЫТИЯ СИСТЕМЫ Ti-Ta-N ДЛЯ МЕДИЦИНСКИХ ИМПЛАНТАТОВ

Соснин К.В.

Россия, Сибирский государственный индустриальный университет, k.sosnin@mail.ru

Исследование физико-химических и морфологических свойств, структуры имплантатов является одной из приоритетных задач физики конденсированного состояния и медицинского материаловедения. Научная новизна научного исследования заключается в том, что предлагаемая к использованию электровзрывная обработка титанового сплава позволит сформировать на его поверхности биоинертные покрытия системы Ti-Ta-N. В настоящее время в качестве материала основы для имплантатов используют металлы и сплавы, не содержащие токсичные легирующие элементы Al и V. Около 70-80% медицинских имплантатов изготавливается из биоинертных металлических материалов, которые представлены нержавеющими сталями, сплавами кобальта, технически чистыми ниобием, танталом, титаном и их сплавами. Металлические биоматериалы являются чрезвычайно важными для восстановления поврежденной твердой ткани, для улучшения качества жизни пациентов. Толщина покрытия, сформированного методом электровзрывного напыления составляет 279…375 мкм для первого образца, 128…232 мкм для второго образца, 81…161 мкм для третьего образца), 94…166 мкм для четвертого образца, 274…424 мкм для пятого образца. Такое широкое различие в толщине покрытия может быть объяснено выбором зарядного напряжения при нанесении и различием в массах порошковых навесок, а также это связано с тем фактом, что с ростом внутренних механических напряжений происходит увеличение толщины покрытий и размера пор. В системе «покрытие-подложка» можно выделить три характерные зоны: зона 1 – покрытие; зона 2 – переходный слой, то есть граница раздела между покрытием и подложкой (имеет волнообразный рельеф, хорошо просматривается, что свидетельствует о высокой адгезии покрытия с подложкой); зона 3 – подложка, представленная сплавом ВТ6. Электровзрывное покрытие образовано титановой фольгой и расположенными в ней частицами порошка тантала, поэтому мелкие частицы порошка Та могут выкрашиваться из фольги при приготовлении шлифа. Тогда на месте выпавших частиц образуются поры (пустоты) в сформированном покрытии. Покрытие имеет мелкодисперсную структуру. В объеме покрытия присутствуют темные пятна тантала, трансформированные за счет высокоскоростной кристаллизации. Светлые участки покрытия представляют собой непосредственно титан, темные включения – образование зерен тантала.

В ходе исследований был проведен количественный анализ рентгенограмм и определено процентное содержание фаз в исследуемых покрытиях. В таблице приведен фазовый состав исследуемых образцов. На дифрактограммах присутствуют рефлексы при 18,50º; 23,00º; 32,55º; 39,90º; 48,52º, соответствующие нитриду титана. Рефлексы 35,50º; 45,50º; 48,55º; 55,60º соответствуют фазе β-титана, и рефлексы 24,85º; 27,00º; 35,90º; 36,00º; 52,00º принадлежат танталу. Присутствие в поверхностном слое покрытия TiN фазы обусловлено тем, что в процессе электровзрывного напыления покрытий происходит азотирование материала. Фазовый состав биоинертных покрытий системы Ti-Ta-N. Образец №1 – 0,34 об.%TiN+47,24 об.%Ta+52,41 об.%β-Ti. Образец №2 –75,77 об.%TiN+7,42 об.%Ta+16,80 об.%β-Ti. Образец №3 – 10,15 об.%TiN+42,14 об.%Ta+47,71 об.%β-Ti. Образец №4 – 21,03 об.%TiN+52,65 об.%Ta+26,32 об.%β-Ti. Образец №5 – 31,09 об.%TiN+38,36 об.%Ta+30,54 об.%β-Ti.

Распределение микротвердости всех образцов имеет схожий характер. Данные, полученные экспериментальным путем, свидетельствуют о том, что микротвердость биоинертного покрытия системы Ti-Ta-N для первого образца варьируется в пределах 658,3 … 455,6 кгс/мм^2 , а усредненное значение составляет 532,24 кгс/мм^2; для второго – 573,6 … 412,5 кгс/мм^2, среднее значение – 499,56 кгс/мм^2; для третьего – 559,4 … 372,9 кгс/мм^2, среднее значение – 471,7 кгс/мм^2; для четвертого – 547,7 … 319,3 среднее значение – 499,56 кгс/мм^2 , среднее значение – 439,26 кгс/мм^2; для пятого 761,9 … 519,1 кгс/мм^2 , среднее значение – 662,68 кгс/мм^2. Значения микротвердости переходного слоя в среднем для 1-го образца составляет 595,32 кгс/мм^2; для 2-го – 400,23 кгс/мм^2; для 3-го – 466,7 кгс/мм^2; для 4-го 363,40 кгс/мм^2; для 5-го – 585,93 кгс/мм^2. Микротвердость титановой подложки составляет 270,81 кгс/мм^2, 363,34 кгс/мм^2, 370,35 кгс/мм^2, 258,76 кгс/мм^2, 421,20 кгс/мм^2 для первого – пятого образцов соответственно.

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 19-79-00016).

Автор тезисов благодарит научного руководителя доктора технических наук, доцента Романова Дениса Анатольевича.

АЛЬФА-СИАЛОНОВАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ПОРОШКОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

Столбова М.О.

Россия, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)» (МГТУ им. Н.Э. Баумана),
e-mail: stolbova.margarita@gmail.com

Сиалоны представляют собой фазы состава Si-Al-O-N и связанные с ним системами. Они строятся из тетраэдров $(Si, Al)(O, N)_4$. Из-за своей уникальной комбинации свойств: высокой прочности, износостойкости, огнеупорности, стойкости к окислению, сиалоны разрабатываются преимущественно для таких областей применения как огнеупорные изделия, газовые турбины, детали подшипников и инструменты для механической обработки [1, 2].

Сиалоны делятся на три вида: α-, β- и β`-модификации. В данной работе мы более подробно рассмотрим α-модификацию Si_3N_4 (α-сиалонов). Состав данного твёрдого раствора соответствует формуле:

$$\alpha - \mathrm{Me_mSi_{12-(pm+n)}Al_{pm+n}O_nN_{16-n}},$$

где m и n являются заменяемыми параметрами. Параметр p представляет собой ионную валентность Me p+, в то время как сам Me- это ион Li, Mg, Ca, Y или других редкоземельных металлов, которые вводят в α- Si_3N_4. Керамика изготовленная на основе α-сиалонов отличается своей высокой твердостью и достаточно низкой ползучестью при повышенных температурах [3].

Целью работы было получение методом горячего прессования альфа-сиалоновой керамики на основе порошков, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Технология СВС основана на инициировании экзотермической химической реакции кремния с азотом и дальнейшем самопроизвольном распространении фронта горения в порошковых смесях с образованием нитрида кремния. Значительный тепловой эффект СВС-реакции взаимодействия азота с кремнием позволяют получать порошки с высоким выходом без подвода тепла от внешних источников [4].

В качестве исходных использовали порошки альфа-сиалона, полученные методом СВС (ООО «ПЛАТИНА»). Порошок альфа-сиалона представлен хорошо закристаллизованными частицами со средним 1-2 мкм (рисунок 1). Удельная поверхность порошка - 12 $м^2/г$.

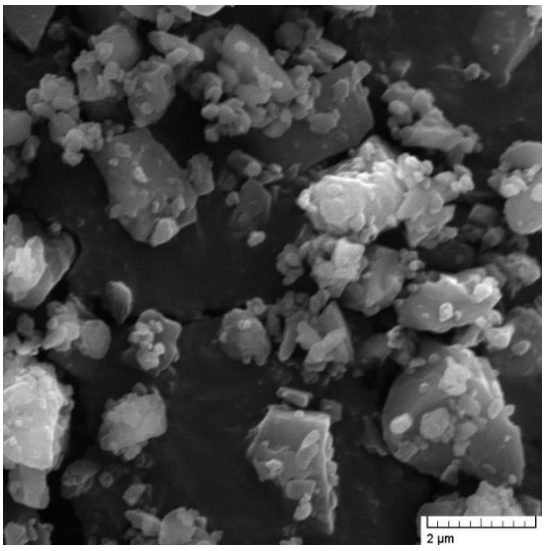


Рис. 1. – Микрофотография исходного порошка альфа-сиалона

Обжиги проводили в печи горячего прессования HP20-3560-20 (Thermal Technology, USA) с изотермической выдержкой 60 минут при максимальной температуре. В среде азота в интервале температур 1650-1800°С с максимальным удельным давлением 30 МПа. Полученные керамические образцы имели форму диска диаметром 25 мм.

В результате получена методом горячего прессования альфа-сиалоновая керамика. Изучены фазовый состав, прочность, твердость и микроструктура полученных керамических образцов в зависимости от температуры обжига.

Автор выражает глубокую благодарность доценту МГТУ им. Баумана к.т.н. Плохих А.И. и сотрудникам ИМЕТ РАН д.х.н. Каргину Ю.Ф. и к.т.н. Лысенкову А.С.

Список литературы:

1. Ekström T., Nygren M. SiAION ceramics // Journal of the American Ceramic Society. – 1992. – Т. 75. – №. 2. – С. 259-276.
2. Jack K.H. The sialons // Materials Research Bulletin. – 1978. – Т. 13. – №. 12. – С. 1327-1333.
3. Ekström T., Persson J. Hot hardness behavior of yttrium sialon ceramics //Journal of the American Ceramic Society. – 1990. – Т. 73. – №. 10. – С. 2834-2838.
4. Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов. – Машиностроение-1, 2007.

МОНОКРИСТАЛЛЫ ZnO, ДОПИРОВАННЫЕ Sb, ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ p-ТИПА ПРОВОДИМОСТИ

Тайбарей Н.О.

Россия, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, renoa@inbox.ru

В работе предложен новый способ допирования монокристаллического ZnO сурьмой для получения полупроводниковых материалов на основе ZnO, обладающих как n-, так и p-типом проводимости.

ZnO относится к классу II-VI полупроводников. Он обладает n-типом проводимости, шириной запрещенной зоны 3,37 эВ и высокой энергией связывания экситона 60 мэВ. Такие характеристики делают его одним из лучших кандидатов на роль материала для производства светодиодов как альтернативу широко используемому GaN, что, однако, требует получения p-n перехода на ZnO. Ранее теоретическими методами [1] был рассчитан комплекс дефектов (As, Sb)P_{Zn}–$2V_{Zn}$ с сильным несоответствием допанта по ионному радиусу, ответственный за p-тип проводимости в ZnO. Такие комплексы обладают меньшей энергией образования, чем P_O, Sb_O и As_O и меньшей энергией ионизации [2], что позволяет рассчитывать на их активацию как акцепторов.

С этой целью монокристаллические пластины ZnO были отожжены в парах Sb в запаянных ампулах при различных температурах. При высоких температурах устанавливается равновесие:

$$2ZnO_{(тв.)} \rightarrow 2Zn_{(г.)} + O_{2(г.)}$$

Свободный кислород окисляет металлическую Sb, диффундирующую в приповерхностные слои на глубину до 3 мкм, до Sb(V).

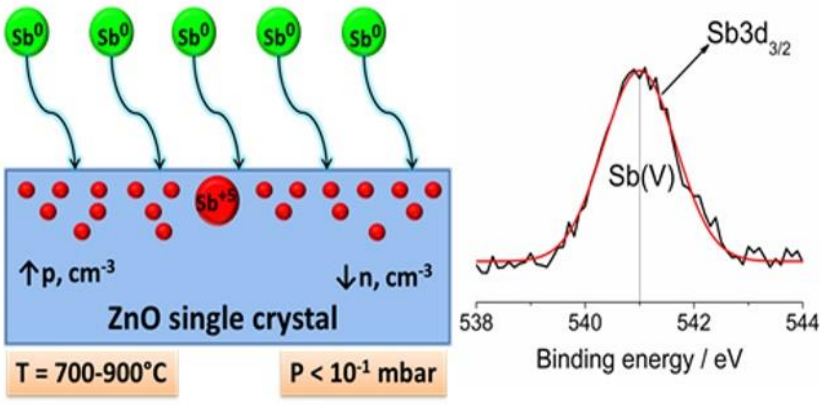


Рис. 1. - Схема допирования монокристаллов ZnO

Измерения эффекта Холла позволили определить тип проводимости и концентрацию носителя в зависимости от концентрации допанта. Для всех образцов наблюдалась уменьшение концентрации носителей до значений от $1 \cdot 10^{16}$ до $3 \cdot 10^{16}$ $см^{-3}$ по сравнению с недопированным ZnO, отожженным при тех же температурах, где концентрация носителей находится на уровне $3 \cdot 10^{17}$ $см^{-3}$. Изучение

зависимости концентраций и подвижностей носителей от содержания Sb, установленного методом масс-спектрометрии, позволило показать акцепторный эффект Sb в ZnO, что находится в согласии с результатами, полученными теоретически. Данные РФЭС позволили определить валентное состояние Sb в образцах. Было показано, что в условиях обработки действительно образуется Sb(V), необходимая для создания акцепторного комплекса. Методом ВИМС были получены профили распределения Sb по глубине в зависимости от температуры отжига. Наблюдается корреляция между концентрацией и глубиной проникновения Sb и концентрацией основных носителей заряда от естественных доноров.

Выражение благодарности. Автор работы выражает благодарность научному руководителю к.х.н., в.н.с. Баранову А.Н. (Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет), а также консультанту к.ф.-м.н. Кытину В.Г. (Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Физический факультет) за помощь в подготовке и обсуждении доклада.

Список литературы:

1. S. Limpijumnong et al., Phys. Rev. Lett., **92**, 155504-1–155504-3 (2004).
2. K.M. Johansen et al., Phys. Rev. B, **84**, 115203-1–115203-5 (2011).

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СПЕКАНИЯ МАГНИЙ-АЛЮМИНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ, ПОЛУЧЕННОЙ ИЗ ОРГАНОМАГНИЙОКСАНАЛЮМОКСАНОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ

Титов Д.Д.

Россия, Москва, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, mitytitov@gmail.com

Для создания материалов с заданными свойствами необходимы новые технологии получения керамики. Однако это связано с рядом проблем, наиболее острыми из которых являются достижение равномерного распределения армирующих компонентов в матрице, снижение содержания спекающей добавки, снижение температуры обжига и обеспечение высокой плотности материала [1,2]. В ГНИИХТЕОС разработан метод синтеза органомагнийоксаналюмоксановых олигомеров – предшественников компонентов высокочистой керамики на основе оксидов алюминия и магния (в частности алюмомагниевой шпинели $MgAl_2O_4$) [3-5].

Методом дилатометрического анализа было показано, что температура начала спекания магний алюминиевой шпинели, полученного по методу ГНИИХТЕОС, снижается на 200°С (954°С) относительно шпинели, полученной плазмохимическим синтезом (1247°С) (рис. 1), а изменение длины на 2% больше при 1700°С.

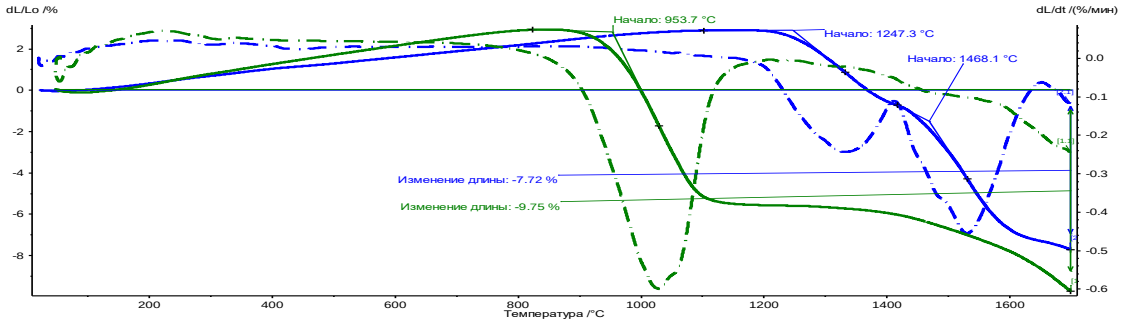


Рис. 1. - Кривые спекания $MgAl_2O_4$, полученные 1 - по методу ГНИИХТЕОС (зеленая кривая) и 2 - плазмохимическим синтезом (синяя кривая)

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента РФ №МК-39.2019.3 и поддержке РФФИ, проект 17-03-00331 А. Автор выражает глубокую благодарность сотрудникам ГНИИХТЕОС д.х.н. Щербаковой Г.И. и Забелиной А.А. за синтез исходных компонентов и за плодотворное обсуждение результатов. Автор выражает особую благодарность заведующему лаборатории 33 д.х.н. Каргину Ю.Ф. за ежедневную помощь и наставление в работе.

Список литературы:
1. Иванов Д.А. Дисперсноупрочненные волокнистые и слоистые неорганические композиционные материалы: уч. пособие / Д.А. Иванов, А.И. Ситников, С.Д. Шляпин; под ред. акад. РАН А.А. Ильина. - М.: МГИУ, 2010. - 230 с.
2. Перевислов С.Н. и др. Методы получения и свойства армированных конструкционных материалов //Новые огнеупоры. – 2018. – №. 10. – С. 37-48.
3. Патент РФ 2 615 147 C1.10.03.2016. Способ получения органомагнийоксаналюмоксанов, связующие и пропиточные материалы на их основе/
4. Shcherbakova G.I. et al. Preceramic organomagnesiumoxanealumoxanes: synthesis, properties and pyrolysis //Polyhedron. – 2017. – V. 135. – P. 144-152.
5. Щербакова Г.И. и др. Синтез керамообразующих органомагнийоксаналюмоксанов //Неорг. материалы. – 2017. – Т. 53. – №. 11. – С. 1233-1241.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИТОВ PLA С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННОЙ МИНЕРАЛЬНОЙ ФАЗЫ ГИДРОКСИАПАТИТА В ФИЗИОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ

Торопков Н.Е.
Россия, Томский политехнический университет, zerogooff@gmail.com

Введение

Гидроксиапатит (ГАП), $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (молярное отношение Ca/P = 1,67), является основным минеральным компонентом костей и зубов, и его обычно используют в качестве биоматериала [1]. В последнее десятилетие биокомпозиты поли(L-лактид) (PLLA) и ГАП привлекают большое внимание благодаря своей способности проявлять остеокондуктивные и остеоиндуктивные свойства, биоразлагаемость и достаточную механическую прочность. Однако низкая смешиваемость апатита в полимерной фазе делает невозможным создание высоконаполненных композитов.

В предыдущих исследованиях сообщалось о способах введения межфазной связи между гидроксиапатитом и полимерной матрицей, таких как использование смеси глицерина и сорбита в качестве связующих агентов [2]. Здесь мы сообщаем о содержании ГАП до 70% масс. в полимерной матрице.

Материалы и методы

Глицерин и сорбит для модификации частиц гидроксиапатита, были использованы от Sigma-Aldrich (США). Для получения композиционного материала использовался полимер молочной кислоты (Natural Works Ingeo 40-43d, NatureWorks LLC, США) и гидроксиапатит полученный методом осаждения по ранее разработанной методике с дисперсностью – 0,1-1 мкм (с содержанием кристаллической фазы гидроксиапатита 70% и средним размером кристаллитов около 20 нм).

Для испытания скорости растворения композитов были напечатаны на 3D-принтере образцы дисков с диаметром 15 мм, и высотой 2 мм. Образцы взвешивали и инкубировали при 37 ° C в течение различных периодов времени в физиологическом растворе с фосфатным буфером (PBS) (pH=7,4). В конце каждого периода образцы промывали 3 раза дистиллированной водой и сушили в сушильном шкафу при 40 ° C в течение 24 часов.

Высвобождение кальция из композита PLA/ГАП измеряли методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии с использованием спектрометра Solaar S2.

Свойства биоактивности и биоминерализации оценивали путем погружения образцов композитов в моделируемую жидкость организма (SBF) с концентрациями ионов и pH, почти равными таковым в плазме крови человека. Раствор готовили в соответствии с Международной организацией по стандартизации ISO /. FDIS 23317 (142,0 мМ Na^+; 5,0 мМ K^+; 1,5 мМ Mg^{2+}; 2,5 мМ Ca^{2+}; 147,8 мМ Cl^-; 4,2 мМ HCO^{3-}; 1,0 мМ HPO_4^{2-}; 0,5 мМ SO_4^{2-}, Трис и 1 М HCl; pH 7,4). Сетчатые диски из PLA и PLA / ГАП диаметром 15 мм, взвешивали, инкубировали в 25 мл раствора SBF и выдерживали при 37 ° C в течение 28 дней. Образцы тщательно промывали дистиллированной водой для удаления растворимых неорганических ионов, сушили в течение 48 часов в печи при 40 °C и взвешивали. Взаимодействия между субстратами и раствором SBF были определены количественно с помощью гравиметрического анализа.

Результаты

Высвобождение кальция из исследуемых образцов измеряли в растворе фосфатного буфера (PBS) (рис. 1). Результаты показали, что степень растворения тем выше, чем выше содержание ГАП в образце.

Растворение трикальцевого фосфата, который имеется в порошке ГАП происходило быстрее в первые 14 суток по сравнению с растворением ГАП, высвобождая почти в два раза меньшее количество кальция на 28 день. Известно, что ГАП обладает стабильностью в водных средах выше, чем у других керамик с фосфатом кальция в диапазоне pH 4,2-8,0. [1]

На рисунке 2 показаны СЭМ-изображения образцов после выдерживания в SBF 28 дней. PLA не показал минерализацию на своей поверхности. Этот результат демонстрирует, что PLA не является биологически активным биоматериалом. Кроме того, не было отмечено различий в морфологии после инкубационного периода, что показывает, что PLA также не может вызывать отложение апатита из-за его гидрофобной природы. Известно, что минерализация поверхности с помощью испытаний SBF была более интенсивна на гидрофильных поверхностях. Таким образом, образование композитов путем добавления неорганических частиц в полимерные матрицы становится привлекательной альтернативой для контроля этих гидрофобных свойств. Отложения ГАП происходили только на биокомпозитах, а не в чистых образцах из PLA, что указывает на критическую роль, которую фосфаты кальция играют в качестве предшественников зародышеобразования апатита.

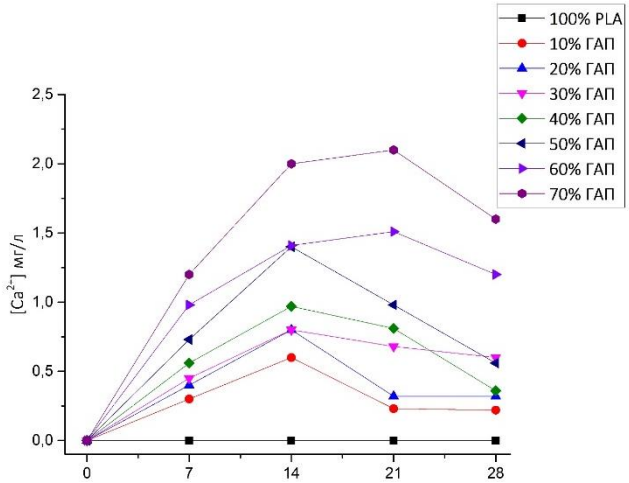


Рис. 1. - Высвобождение кальция: сравнительная степень растворения исследуемых композитов с содержанием ГАП от 10% до 70% как функция времени в фосфатном буферном растворе (pH 7,4)

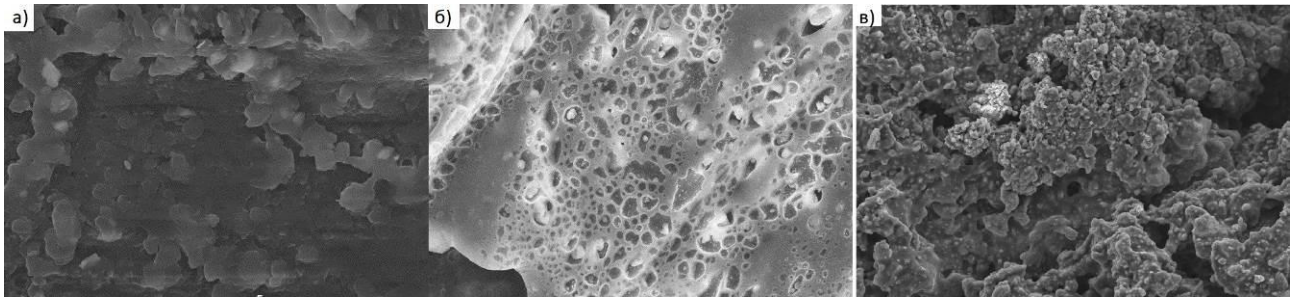


Рис. 2. - СЭМ-микрофотографии поверхности образцов после 28 дней выдерживания в SBF: а) поверхность PLA покрыта пластинчатыми кристаллами, б) поверхность PLA/ГАП (30%) также демонстрирует осаждение CaP, но с областями без покрытия и низкой кристалличностью. Для чистого PLA нет видимых изменений по сравнению с исходным образцом. в) PLA/ГАП (70%) показал лучшую способность осаждения фосфатов кальция.

Образцы, содержащие ГАП показали выраженный прирост массы в течение первых семи дней инкубации в SBF. У образца, содержащего 30% ГАП, прирост массы составил 22%, у образца, содержащего 70% ГАП, – прирост 45%. Образцы из чистого PLA не показали увеличения массы в этот период. В конце 28 дней прирост массы составил: 67%, 83% и 12% для PLA/ГАП (30%), PLA/ГАП (70%) и чистого PLA, соответственно. Таким образом, образцы, содержащие большее количество ГАП в качестве минеральной фазы, создают более богатое апатитовое покрытие. Это наблюдение согласуется

с изображениями, полученными с помощью СЭМ, которые уже выявили большее минеральное отложение костного апатита на его поверхности (Рисунок 2).

Выражение благодарности

Автор выражает благодарность профессору В.И. Верещагину (Томский политехнический университет) и профессору Петровской Т.С. (Томский политехнический университет) за помощь в проведении некоторых экспериментов и обсуждении полученных результатов.

Список литературы:

1. Porter A. E., Patel N., Brooks R., Best S. M., Rushton, N., Bonfield W., Effect of carbonate-substitution on the ultrastructural characteristics of hydroxyapatite implants. // Materials Science.: Material Medicine, – 2005. – Т. 16. – С. 1-9.
2. Petrovskaya T. S., Toropkov N. E., Mironov E.G., Azarmi F. 3D printed biocompatible polylactide-hydroxyapatite based material for bone implants // Materials and Manufacturing Processes. - 2018 - Т. 33 - №. 16. - С. 1989-1904

СПЕКТРАЛЬНАЯ ИЗЛУЧАТЕЛЬНАЯ СПОСОБНОСТЬ СВЕРХТУГОПЛАВКИХ КАРБИДОВ ГАФНИЯ И ЦИРКОНИЯ В ЖИДКОМ СОСТОЯНИИ

Фаляхов Т.М.

Россия, Объединенный институт высоких температур РАН, tfalyakhov@gmail.com

Карбиды циркония и гафния – сверхтугоплавкие керамики, обладающие уникальными теплофизическими свойствами, прежде всего, высокими температурами плавления. Определение нормальной спектральной излучательной способности поверхности этих веществ при высоких температурах и особенно в жидком состоянии - достаточно сложная задача. В связи с этим, для большинства подобных материалов данных по спектральной излучательной способности расплавов в литературе либо нет, либо они крайне противоречивы. Это приводит к существенному расхождению результатов измерений температур плавления, полученных методом яркостной пирометрии.

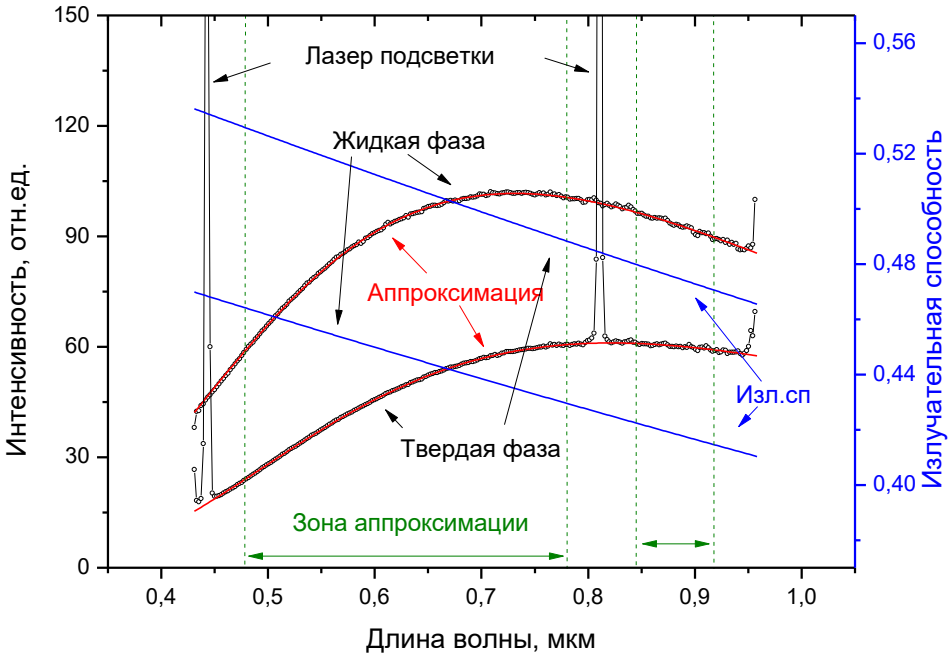


Рис. 1. – Пример аппроксимации спектров карбида циркония

Для определения спектральной излучательной способности поверхности расплава и ее температуры был применен метод полихроматической пирометрии [1], с лазерным нагревом. Теоретический анализ возможной погрешности данного метода проведен в [2]. Измерения проводились с помощью 256-ти канального пирометра в диапазоне длин волн 425-960нм. Излучательная

способность и истинная температура поверхности вычислялась с помощью многопараметрической нелинейной подгонки измеренной спектральной интенсивности теплового излучения $I(\lambda,T)$, равной произведению функции Планка $P(\lambda,T)$ и излучательной способности поверхности $\varepsilon(\lambda,T)$: $I(\lambda,T)=\varepsilon(\lambda,T) \cdot P(\lambda,T)$. При этом, для каждого измеренного спектра i при температуре T_i излучательная способность описывалась как двухпараметрическая функция длины волны: $\varepsilon(\lambda,T_i) = a_i+b_i\lambda$. Таким образом, в ходе нелинейной подгонки измеренного спектра определялись три параметра: T_i, a_i и b_i,, то есть значения истинной температуры и функции излучательной способности в выбранном приближении.

В данной работе представлены результаты измерений нормальной спектральной излучательной способности расплавов карбида циркония и карбида гафния.

Выражение благодарности. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-38-00837 «Исследование испарения карбидов гафния и тантала при температурах выше точки плавления».

Список литературы:

1. M. Sheindlin, C. Ronchi, W.Heinz. Recent Advances in High-speed Polychromatic Pyrometry // Proseedinds of 9th International Symposium on Temperature and Thermal Measurements in Science and Industry 2004, Cavtat, Dubrovnik, Vol.1 p.545-550.
2. Степанов С.В., Шейндлин М.А. Статистический анализ результатов измерений в многоволновой пирометрии // Препринт ОИВТ РАН. М. 2011. № 8-505. С. 1-17.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ПАРОВ КАРБИДОВ ГАФНИЯ И ЦИРКОНИЯ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ СВЫШЕ 3500 К

Фролов А.М.

Россия, Объединенный Институт Высоких Температур РАН, matotz@gmail.com

Интерес к применению карбидов гафния и циркония в материалах теплозащиты стимулировал активное исследование испарения этих керамик в 60е годы с помощью техник, использующих стационарный нагрев [1]. Однако к настоящему моменту получены данные по составу паров только до 3200К, то есть при температурах существенно ниже точки плавления. В то же время, с использованием лазерного нагрева и времяпролетной масс-спектрометрии удалось исследовать испарение карбидов при значительно более высоких температурах – до 4900 К[2].

В настоящей работе с помощью метода, используемого в [2], исследуется испарение образцов HfC_x и ZrC_x с составами, лежащими в области гомогенности. Состав пара анализировался при температурах близких к температуре плавления и превышающих ее, то есть впервые исследовано испарение как твердой, так и жидкой фазы. В работе использовался лазерный нагрев импульсами длительностью порядка 10 мс с экспоненциальным ростом мощности по времени, что обеспечивало режим испарения близкий к свободномолекулярному. Для измерения температуры использовался быстродействующий пирометр, измеряющий яркостную температуру на длине волны 905 нм. Использование высокоскоростного времяпролетного масс-спектрометра позволило получить в каждом отдельном эксперименте температурные зависимости относительных парциальных давлений компонентов пара в широком температурном диапазоне. Показано, что полученные значения давлений компонентов пара зависят только от температуры, а не от скорости нагрева или остывания поверхности образца. Измерены соотношения атомов углерода и металла (циркония/гафния) в парах карбидов. На основе температурных зависимостей относительных парциальных давлений были рассчитаны энтальпии испарения компонентов пара HfC_x и ZrC_x.

Выражение благодарности. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-38-00837 «Исследование испарения карбидов гафния и тантала при температурах выше точки плавления».

Список литературы:

1. Stearns C. A., Kohl F. J.. High-temperature mass spectrometry - vaporization of group IVB
2. metal carbides// NASA report № TN D-7613. 1974
3. Фролов А.М., Петухов С.В., Фаляхов Т.М., Шейндлин М.А. Масс-спектрометрический анализ лазерно-индуцированного испарения карбида тантала до 4900 К //Вестник ОИВТ РАН. – 2018. – Т.1.- С.43-46

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ Gd-Bi-M-Ce-O (M = Cu, Zr, Ni, Co, Mn)

Шелепин И.В.

Россия, Москва, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, ivan.shelepin@yandex.ru

В настоящее время особо остро стоит проблема защиты окружающей среды от воздействия вредных веществ. Большое влияние на состояние и состав атмосферы оказывает деятельность человека, связанная с получением различных видов энергии ископаемых топлив. Побочными продуктами данного производства являются экологически опасные продукты сгорания топлива: оксид углерода, оксиды азота и углеводороды. Загрязнения воздуха в мегаполисах – одна из крупнейших проблем человечества. Это все связано с очень большим количеством автомобилей, загрязняющих воздух выхлопными газами. Именно поэтому, проблема создания эффективных катализаторов, которые способны снизить содержание вредных вещества от выхлопных газов, имеет большую актуальность. Современные исследования показывают, что катализаторы на основе диоксида церия позволяют снизить использование благородных металлов, а также представляют возможным полностью заменить их на оксиды металлов, которые гораздо дешевле. Особый интерес к системам на основе диоксида церия связан с уникальной способностью CeO_2 накапливать кислород в условиях его избытка (за счет перехода $Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+}$), а также благодаря его способности высвобождать кислород для участия в реакциях окисления в условиях недостатка кислорода (за счет перехода $Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$). Для регулирования свойств диоксида церия таких, как каталитическая активность, термостойкость, его допируют оксидами других металлов. Твердые растворы на основе CeO_2 являются наиболее перспективными катализаторами. Допирование ионами d- и f-элементов приводит к образованию многочисленных дефектов кристаллической решетки диоксида церия (как поверхностных, так и объемных), создавая тем самым возможности для высокой мобильности кислорода. Данное свойство увеличивает каталитические свойства системы в разы. По своим каталитическим свойствам системы допированные d- и f- элементов почти не уступают платиноидам, обладая при этом значительно более низкой стоимостью [1, 2].

Твердые растворы на основе диоксида церия, допированные Gd, Bi и третьим допантом были синтезированы методом соосаждения с последующим прокаливанием при температуре 500°C. Была проведена характеристика синтезированных образцов различными методами: РФА, ТГ-ДСК, РФЭС, ПЭМ, низкотемпературная адсорбция азота, рамановская спектроскопия, ИК-спектроскопия. Все полученные порошки твердых растворов кристаллизуются в кубическую структуру типа флюорита со средним размером частиц 4-10 нм. Образцы имеют мезопористую структуру с диаметром пор 2 – 20 нм. Была проведена каталитическая активность растворов Gd-Bi-M-Ce-O (M = Cu, Zr, Ni, Co, Mn) в модельной реакции окисления CO. Катализатор $Gd_{0.05}Bi_{0.15}Mn_{0.20}Ce_{0.60}O_2$ имеет самую низкую температуру окисления.

Автор выражает благодарность своим научным руководителям доц., к.х.н. Либерман Е.Ю. (РХТУ) и с.н.с., к.х.н. Загайнову И.В. (ИМЕТ РАН).

Список литературы.

1. I.V. Zagaynov, Gd-Bi-Ce-O materials as catalysts in CO oxidation, Appl. Nanosci. 7 (2017) 871-874.
2. I.V. Zagaynov, A.V. Naumkin, Yu.V. Grigoriev, Perspective intermediate temperature ceria based catalysts for CO oxidation, Appl. Cat. B 236 (2018) 171-175.

СЕКЦИЯ 4 «БИОМЕДИЦИНСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ»

РАЗРАБОТКА КОМПОЗИЦИОННЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ АЛЬГИНАТА И ОКТАКАЛЬЦИЕВОГО ФОСФАТА

Баранов О.В.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, e-mail: einlied.1@gmail.com

Последние несколько десятилетий распространенность заболеваний, связанных с костями, неуклонно растёт [1]. Наиболее заметной причиной этого является наше все более стареющее

население, однако другие факторы, такие как заболевания (т.е. болезнь Педжета или остеопороз) и рецидивирующие спортивные травмы, также имеют значение [2]. Переломы костей также оказывают большое влияние на качество жизни пациентов. Кроме того, сопутствующие заболевания могут снизить способность к регенерации кости с рецидивом отсроченных или не сращённых переломов; это значительно продлевает период выздоровления и представляет собой значительное бремя для общества.

В этом контексте, постоянно разрабатываются новейшие биоматериалы для восстановления костных тканей. Обычно, цель данных материалов обеспечить оптимальную интеграцию кости в матрикс, для полного восстановления кости. Гидрогели являются перспективным материалов для применения в тканевой инженерии. Гидрогели представляют собой гидрофильные, трехмерные (3-D), физически или химически сшитые полимерные матриксы, которые поглощают большое количество воды в водной среде или биологических жидкостях. Гидрогель может быть использован как материал-носитель для клеток, лекарственных средств или других биологических молекул. Включение неорганического компонента в структуру гидрогеля может приводить к улучшению механических характеристик, придавать остеокондуктивные и остеоиндуктивные свойства, или изменять другие аспекты взаимодействия между нативными или имплантируемыми клетками и материалом [3].

Работа направлена на создание композиционных гидрогелей для тканевой инженерии. В качестве полимерного матрикса использовали альгинат натрия (АЛГ). Натуральный полисахарид, характеризующийся биосовместимостью и обладающий широким спектром полезных медико-биологических свойств. При взаимодействии с определенными ионами многовалентных металлов альгинат может образовывать гели. В качестве неорганического наполнителя использовали октакальциевый фосфат (ОКФ). Один из самых перспективных фосфатов кальция для восстановления костной ткани [4].

В ходе выполнения работы были изучены свойства суспензии АЛГ-ОКФ при различном соотношении компонентов. Исследовано влияние различных растворителей (водные растворы аминокислот, ортофосфорная кислота) на процесс формирования гидрогелей. Изучены микроструктура и механические свойства композиционных гидрогелей после обработки растворителями при различных значениях pH.

Автор выражает глубокую благодарность за руководство работой к.т.н. Федотову А.Ю.; за помощь в работе сотрудникам лаборатории ККМ № 20 ИМЕТ РАН: чл.-корр. РАН С.М. Баринову, чл.-корр. РАН Комлеву В.С., к.т.н. Егорову А.А.; к.т.н. Тетериной А.Ю., м.н.с. Смирнову И.В., асп. Зобкову Ю.В.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 18-29-11081 мк «От биоактивной керамики до персонализированных генно-инженерных конструкций».

Список литературы:

1. Tozzi G., De Mori A., Oliveira A., Roldo M. Composite Hydrogels for Bone Regeneration // *Materials.* 2016. V. *9. №.* 4. P. 267.
2. Shadjou, N., Hasanzadeh M. Bone tissue engineering using silica-based mesoporous nanobiomaterials: Recent progress // Mater. Sci. Eng. C Mater. Biol. Appl. 2015. V. 55. P. 401–409.
3. Bjørnøy S. H., Bassett D. C., Ucar S., Strand B. L., Andreassen J.-P., Sikorski P. A correlative spatiotemporal microscale study of calcium phosphate formation and transformation within an alginate hydrogel matrix // Acta Biomaterialia. 2016. V. 44. P. 254-266.
4. Komlev V.S., Popov V.K., Mironov A.V., Fedotov A.Y., Teterina A.Y., Smirnov I.V., Bozo I.Y., Rybko V.A., Deev R.V.) 3D printing of octacalcium phosphate bone substitutes // Front. Bioeng. Biotechnol. 2015. 3:81.

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ БЕЗНИКЕЛЕВОГО СПЛАВА СИСТЕМЫ Ti-Nb-Zr МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Баскакова М.И.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, e-mail: m.i.baskakowa@gmail.com

Низкие значения модуля Юнга (50 - 80 ГПа) и сверхупругое (СУ) поведение, близкое к поведению живых тканей, демонстрируют сплавы с памятью формы (СПФ), особенно, сплавы Ti-Ni. Это привело

к их применению в эндоскопической имплантологии – при создании изделий типа «стент» и «кава-фильтр». Однако токсичные свойства никеля ограничивают их дальнейшее медицинское применение в ряде развитых стран (Япония, Германия), а вероятность коррозионного разрушения материала означает повреждение изделия в среде эксплуатации [1-3]. Необходимо использование только безопасных элементов в качестве компонентов сплава, к которым относятся: Ti, Nb, Zr.

Целью работы было получение и комплексные исследования безникелевого сплава памяти формы Ti-Nb-Zr в виде образцов различной конфигурации от слитков до проволоки диаметром 300 мкм.

В качестве объектов исследований были выбраны сплавы состава Ti-(20-30)Nb-5Zr как перспективные материалы для изготовления медицинских изделий.

Технология изготовления проволоки включала в себя следующие этапы: выплавка слитков из чистых шихтовых компонентов в электродуговой вакуумной печи, гомогенизирующий отжиг в вакууме при температуре 850-1000°С в течении 12 часов, прокатка на реверсивном стане, ротационная ковка на радиальных ковочных машинах, волочение до диаметра проволоки 0,3 мм, гомогенизирующий отжиг в вакууме при температуре 600°С в течении 12 часов.

Микроструктуру исследовали с помощью светового микроскопа Neophot 2. Морфологию и послойный элементный состав поверхности материалов изучали на растровом электронном микроскопе (РЭМ) TESCAN VEGA II SBU, снабженном приставкой для энергодисперсионного анализа INCA Energy, на котором также проводили фрактографические исследования образцов, и электронном Оже-спектрометре JAMP-9500F фирмы JEOL в сочетании с ионным травлением при бомбардировке аргоном под углом 30°. Рентгеновские дифрактограммы получены на приборе ARL X`TRA (излучение CuKα) в геометрии параллельного пучка.

Разработана принципиально новая технология получения проволоки состава Ti-Nb-Zr диаметром 300 мкм, содержащей нетоксичные элементы и удовлетворяющей потребностям имплантата по механическим, коррозионным и биосовместимым свойствам, с помощью метода пластической деформации путем постепенного утончения волочением и промежуточных отжигов.

Заметно довольно равномерное распределение элементов по объему слитков, а также хорошее совпадение полученных величин концентраций металлов в сплаве с расчетными величинами, ожидаемыми на основании подобранных навесок шихтовых материалов. Отмечено, что равномерная структура получена для всех составов, до и после гомогенизирующего отжига. Слиткам присуща дендритная структура. Границы зерен после пластической деформации не протравливаются при микроструктурном анализе, что свидетельствует об отсутствии рекристаллизации. С учетом предыдущих исследований по созданию тонкой проволоки из сплавов памяти [1] были сделаны выводы о формировании наноструктуры. Морфология проволок любого состава после волочения проявляет высокую неоднородность, в том числе перемежаются 2 типа поверхности различного состава – наблюдаются участки с высоким содержанием углерода, предположительно оставшегося после волочения, и с высоким содержанием кислорода. После шлифовки поверхности возрастает ее однородность.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении экспериментов и обсуждении полученных результатов д.т.н. А.Г. Колмакову, к.т.н. М.А. Севостьянову, к.т.н. Е.О. Насакиной.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 18-79-00128.

Список литературы:

1. Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Гольдберг М.А., Демин К.Ю., Баикин А.С., Гончаренко Б.А., Черкасов В.А., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Долгосрочные коррозионные испытания наноструктурного нитинола состава (Ni – 55,91% (мас.), Ti – 44,03% (мас.)) в статических условиях. состав и структура до и после коррозии // Материаловедение. – 2014. – № 8. – С. 40-45.

2. Заболотный В.Т., Колмаков А.Г., Севостьянов М.А., Насакина Е.О. Совершенствование медицинских изделий для эндоваскулярных операций // Интеграл. – 2013. – № 4. – С. 42-45.

3. Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Гончаренко Б.А., Леонова Ю.О., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Методы исследования коррозионной стойкости медицинского сплава нитинол с эффектом памяти формы. Способы изменения коррозионной стойкости // Перспективные материалы. – 2014. – № 9. – С. 19-33.

СФЕРИЧЕСКИЕ МИКРОШАРИКИ НА ОСНОВЕ ЧИСТОГО ОКСИДА ИТТРИЯ ДЛЯ ЯДЕРНОЙ МЕДИЦИНЫ ПРИ ЛЕЧЕНИИ НЕОПЕРАБЕЛЬНЫХ ВИДОВ РАКА ПЕЧЕНИ

Белоусова Н.А.

Россия, Обнинск, ООО «Технокерамика», n.belousova@technokeramika.ru

Лечение злокачественных опухолей является одной из наиболее актуальных проблем клинической медицины: онкологические заболевания занимают второе место по частоте после патологии сердечно-сосудистой системы.

Ядерная медицина находится на стадии бурного развития и превращения в неотъемлемую часть клинической практики. Рост потребностей медицины в новых типах радиофармацевтических препаратов обусловлены в первую очередь ростом числа онкологических заболеваний, одним из способов лечения которых является локальная радиотерапия пораженного органа. При локальном облучении многих опухолей, например, печени, необходима эмболизация сосудов, питающих пораженные органы. Единственной формой для введения микроисточников радиации в этих случаях являются микрошарики, размер которых сопоставим с диаметрами кровеносных сосудов.

До сих пор в мире разработано только 2 типа коммерчески доступных микрошариков, применяемых для лечения раковых опухолей. Однако и у них существуют определенные недостатки. Постоянно ведутся работы по поиску новых улучшенных составов микрошариков. В последние годы растет интерес в нашей стране к новым видам

В настоящей работе проводились исследования в выборе состава микрошариков. Иттрий-90 – это радиоактивный изотоп химического элемента иттрия - 89. Он является источником β – излучения с периодом полураспада 64 часа. β – излучение проникает в окружающие ткани в среднем на 2,5 мм, но не более 11 мм. Эти свойства делают изотоп идеальным для лучевой терапии. Микрошарики на основе чистого оксида иттрия содержат большее количество оксида иттрия (более 99% Y_2O_3) в сравнении с иттрий-алюмосиликатными микрошариками ($17Y_2O_3–19Al_2O_3–64SiO_2$ (mol%)), а, следовательно, имеет большую удельную активность. Оксид иттрия материал, имеющий температуру плавления выше 2430°C, что накладывает определенные ограничения на доступные методы сфероидизации порошков. Технология высокочастотной индукционной плазмы позволяет сфероидизировать оксид иттрия. Ядерная медицина накладывает определенные ограничения и предъявляет особые требования к чистоте материалов. Дуговая плазма генерирует продукты эрозии электродов, в то время как высокочастотная плазма является безэлектродным источником высокой температуры. Для получения микрошариков размером 20-40 микрон требуется исходная шихта примерно такого же размера, однако такой материал отсутствует на рынке. В работе использовался порошок оксида иттрия чистотой 99,99% со средним размером частиц 7-10 микрон. Для получения более крупных частиц было произведено гомогенное смешивание порошка с поливиниловым спиртом, прессованием, сушкой, последующим дроблением, измельчением и рассевом на фракцию 20-50 микрон. После была произведена сфероидизация порошков в высокочастотной индукционной плазме. Сложной задачей является получение узко фракционированного порошка с размером частиц в диапазоне 20-30 микрон. Для получения порошка с таким размером использовали сита с размером сит 25 и 40 микрон. При удаления пылевидной фракции использовали УЗ-обработку порошка в дистиллированной воде в течении 30 минут.

Автор выражает глубокую благодарность за руководство работой к.т.н. Лисафину А.Б.; за помощь в работе сотрудникам лабораторий ООО «Технокерамика».

Список литературы:

1. Miyazaki, Tanaka, Yttrium phosphate microspheres with enriched phosphorus content prepared for radiotherapy of deep-seated cancer, Ceramics International, Volume 40, Issue 9, Part B, 2014, pp. 15259-15263
2. Masakazu Kawashit, Ceramic microspheres for in situ radiotherapy of cancer, Materials Science and Engineering: C, Volume 22, Issue 1, 1 October 2002, Pages 3-8

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНО-КИНЕТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МИКРОПОШКОВ ДВУХФАЗНОГО ФОСФАТА КАЛЬЦИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО ИОНАМИ Nd^{3+}, ДЛЯ БИОМЕДИЦИНСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ

Вагапова Е.А.

Россия, Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Estonia, Institute of Physics University of Tartu, ekaterina.vagapova@ut.ee

В данной работе методом селективной и время-разрешенной лазерной спектроскопии при низкой температуре (10°K) был определен центровой состав образца двухфазного фосфата кальция (BCP -bi calcium phosphate), легированного ионами Nd^{3+}. Данный материал состоит из гидроксиапатита (ГА) и трикальций фосфата (β-ТКФ) и является оптимальным для использования в качестве костных имплантатов [1]. Преимущество данного материала состоит в том, что, подстраивая соотношение между более стабильной фазой ГА и более растворимой фазой β-ТКФ, можно с высокой точностью контролировать скорость резорбции биосовместимого имплантата.

Рентгенофазный анализ синтезированных образцов был проведен с использованием Rigaku MiniFlex. Пики были идентифицированы с использованием базы данных ICCD PDF2 (карта № 9-432). Результаты рентгеноструктурного анализа (рис. 1) отожженных образцов показали, что основной фазой во всех случаях является гидроксиапатит с гексагональной структурой (ГА, $P6_{3/m}$ пространственной группы симметрии). Образцы хорошо кристаллические, хотя может наблюдаться слабое аморфное гало. Все синтезированные образцы содержат примесь фазы β-ТКФ с ромбоэдрической структурой (пространственная группа R_{3c}, примесные пики, отмеченные звездочкой на рис. 1). Количество примесной фазы находится в диапазоне 10-15 масс.% для всех образцов по данным РФА.

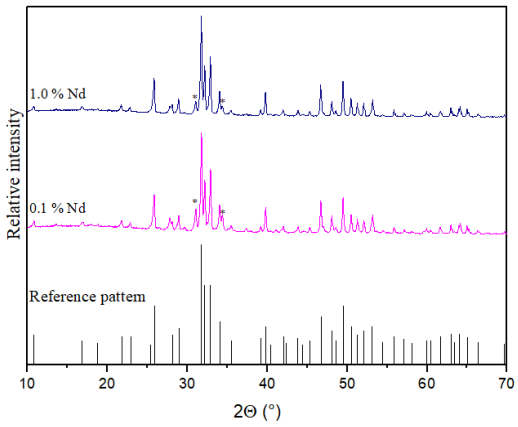


Рис. 1. – РФА диаграммы исследуемых образцов BCP: $x Nd^{3+}$. Синяя диаграмма – x = 1.0%, розовая диаграмма – x = 0.1%, черная диаграмма – эталонный. Примесные пики фазы β-ТКФ отмечены *.

Для измерений селективных спектров люминесценции исследуемые образцы BCP и β-ТКФ возбуждались лазерным импульсами от оптического параметрического генератора (OPO). Кинетика люминесценции регистрировалась с помощью ФЭУ в режиме счета одиночных фотонов. Охлаждение образца проводилось в гелиевом криостате замкнутого цикла Janis, что позволяло охладить исследуемые порошки до 10°K.

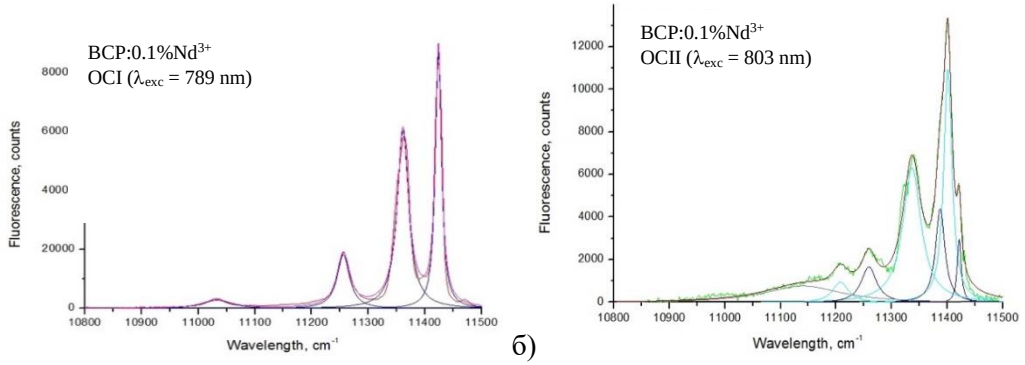
Полагая, что для одинаковой интенсивности лазерного возбуждения люминесценции отношение населенностей штарковского подуровня $^4F_{3/2}(1')$ пропорционально отношению концентраций двух оптических центров в образцах, можно оценить это соотношение, используя формулу для отношения интенсивностей спектральных линий люминесценции на переходе $^4F_{3/2}(1')$ – $^4I_{9/2}(1)$ для двух оптических центров:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{n_1^* A_1 h\nu_1}{n_2^* A_2 h\nu_2} \approx \frac{n_1 A_1}{n_2 A_2} \qquad (1)$$

где $I_{1,2}$ – интенсивности в максимуме люминесценции спектральной линии перехода для каждого оптического центра; $n^*_{1,2}$ - населенность нижнего штарковского подуровня (1') мультиплета $^4F_{3/2}$; $A_{1,2} = 1/\tau_{1,2}$ – вероятности спонтанного излучения с мультиплета $^4F_{3/2}$ для каждого оптического центра; $h\upsilon_{1,2}$ –

энергии оптического перехода $^4F_{3/2}(1') \rightarrow {}^4I_{9/2}(1)$, которые почти одинаковы для двух оптических центров.

Предполагая, что спектральные линии всех переходов однородно уширены, мы разложили измеренные при низкой температуре спектры люминесценции исследуемых образцов с минимальной концентрацией ионов Nd^{3+} в образце (x = 0.1%) на функции Лоренца (рис. 2) так, чтобы один контур соответствовал спектральной линии определенного межштарковского перехода между мультиплетами $^4F_{3/2}$ и $^4I_{9/2}$, а суммарная кривая максимально возможно повторяла форму экспериментально полученного спектра люминесценции. Интенсивности спектральных линий на переходах между штарковскими подуровнями $^4F_{3/2}(1') \rightarrow {}^4I_{9/2}(1)$ были использованы для расчета. Для определения вероятностей спонтанного распада A_1 и A_2 была измерена селективная кинетика затухания люминесценции и определено время затухания спонтанного излучательного распада τ_R уровня $^4F_{3/2}(1')$ для каждого оптического центра при T = 10°K (τ_R(ОЦ I) = 323 мкс и τ_R(ОЦ II) = 240 мкс); при этом второй штарковский уровень $^4F_{3/2}(2')$ не заселен для двух типов оптических центров. Затем, используя формулу (1), мы оценили отношение концентраций кристаллических оптических центров и получили, что содержание ОЦ I в микропорошках ВСР в 11 раз больше, чем ОЦ II.



а) б)

Рис. 2. – Разложение на функции Лоренца, измеренных спектров люминесценции порошков ВСР, легированных 0.1 ат.% Nd^{3+}:

а) разложение экспериментально полученного спектра люминесценции оптического центра I (ОЦ I) (λ_{exc}=789 нм; T=10°K). (Эксперимент - красная кривая, разложение – синие кривые, результат аппроксимации – розовая кривая.)

б) разложение экспериментально полученного спектра люминесценции оптического центра II (ОЦ II) (λ_{exc}=804 нм; T=10°K). (Эксперимент - зеленая кривая; разложение спектральных линий ОЦ I – голубые кривые; разложение спектральных линий ОЦ II – синие кривые; результат аппроксимации – коричневая кривая.)

Благодарности:

Научному руководителю в ИОФ РАН – д.ф.-м.н. Орловскому Ю.В.

Научному руководителю в University of Tartu – Dr. V. Kiisk

Научным консультантам из ИОФ РАН – к.ф.-м.н. Попову А.В., к.х.н. Ванецеву А.С., Орловской Е.О.

Научным сотрудникам из Vilnius University – M. Janulevičius, Z. Stankeviciute, J. Januskevicius, Dr. A. Kareiva за синтез образцов

Аспиранту из Университета Тарту L. Puust за помощь в проведении экспериментов.

Список литературы:

1.G. Daculsi, R. Legeros, *Woodhead Publishing Series in Biomaterials*, 2008, P. 395-423

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ КАРБОНАТ-ГИДРОКСИАТИТ Б-ТИПА

Глазов И.Е.

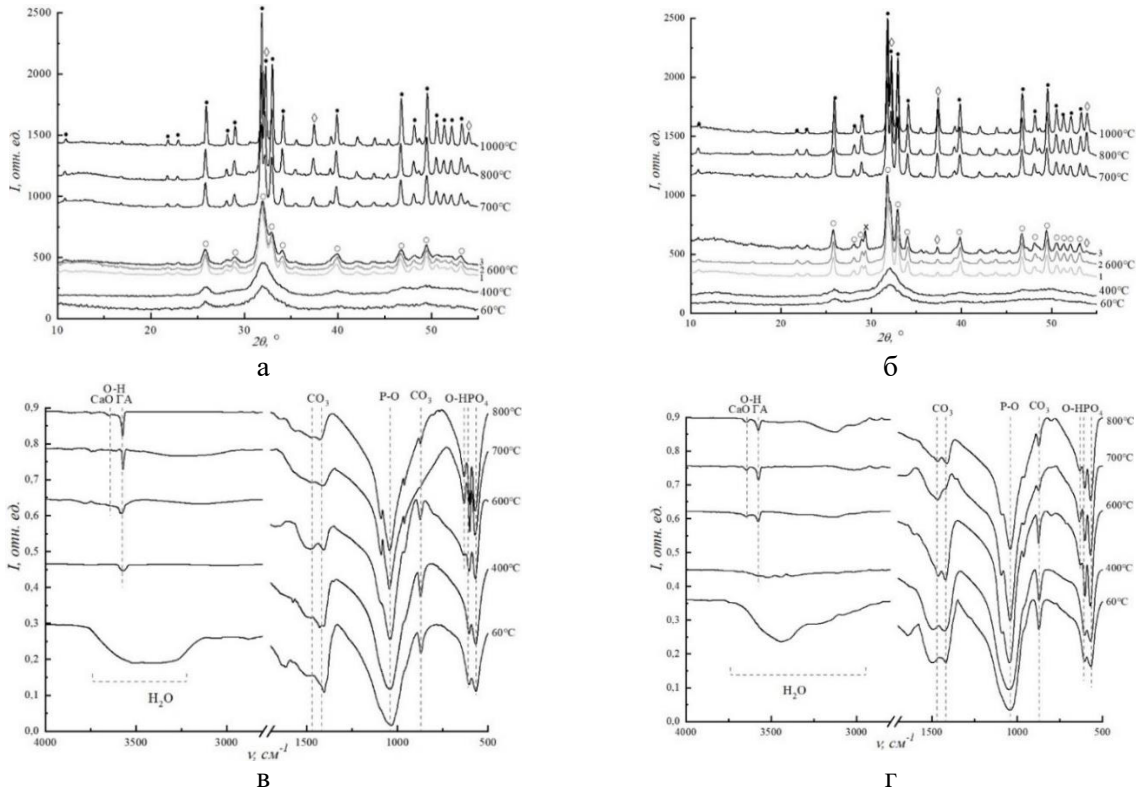
Беларусь, ИОНХ НАН Беларуси, che.glazov@mail.ru

Биоматериалы на основе стехиометрического гидроксиапатита (ГА) $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ широко используются в качестве синтетических костных имплантатов с высокой биосовместимостью [1], которая обеспечивается за счет химического подобия ГА с минеральной составляющей костной ткани

– биогенным апатитом. Однако в составе биогенного апатита могут присутствовать другие ионы [2], например, карбонат-ионы CO_3^{2-} (3–8 масс.%). В зависимости от положения карбонат-ионов в решетке апатита различают карбонат-гидроксиапатиты (карбонат-ГА) А-типа с преимущественным замещением ОН–групп, Б-типа с преимущественным замещением PO_4–групп и смешанного АБ-типа [3, 4]. Изменяя тип и степень замещения, можно регулировать резорбируемость карбонат-ГА [5, 6]. Для описания карбонат-ГА используют формулу $Ca_{10-b}(PO_4)_{6-b}(CO_3)_{a+b}(OH)_{2-2a-b}$, где $0 \le a \le 1$ – степень замещения по А-типу и $0 \le b \le 2$ – степень замещения по Б-типу. На сегодняшний день, карбонат-ГА нашел свое применение в составе керамики [6] и покрытий на титановых имплантатах [7].

Синтез карбонат-ГА осуществляли смешением водных растворов 1,23–1,30 М хлорида кальция $CaCl_2$, 0,6 М гидрофосфата аммония $(NH_4)_2HPO_4$ и 0,6–0,9 М карбоната аммония $(NH_4)_2CO_3$ при комнатной температуре (20°С) в щелочной среде, создаваемой 25% раствором аммиака. Соблюдали стехиометрическое соотношение Ca/P=1,67 и соотношение C/P=1,00–1,50 [4]. Осадки выдерживали под маточным раствором в течение 30 мин (τ_{sub}=30 мин) либо в течение 4 сут (τ_{sub}=4 сут) после чего промывали дистиллированной водой до pH=7,0–7,5 и высушивали на воздухе при 60°С. В данной работе было изучено влияние концентрации вводимых карбонат-ионов и времени выдерживания под маточным раствором на физико-химические характеристики карбонат-ГА.

В результате осаждения образуется аморфизированный апатит (рис. 1 а, б) с размером кристаллитов около 8 нм, степень кристалличности и состав которого не зависят от τ_{sub} и отношения C/P. При 400°С карбонат-ГА кристаллизуется незначительно, а после 600°С размер кристаллитов карбонат-ГА с τ_{sub}=4 сут увеличивается до 12–14 нм (рис. 1 а).



Отношение C/P: 1 – 1,00; 2 – 1,17; 3 – 1,50

Рис. 1. – Дифрактограммы и ИК-спектры карбонат-ГА с $\tau_{выд}$=4 сут (а, в) и 30 мин (б, г) после прогрева при 60–800°С

Рефлексы продуктов термического разложения карбонат-ГА (ГА, CaO) наблюдаются на дифрактограммах образцов после 700°С. У образцов карбонат-ГА с τ_{sub}=30 мин после 600°С кристаллизуется примесь кальцита $CaCO_3$ (5–7 масс.%), и наблюдается фаза CaO, что свидетельствует о начале разложения (рис. 1 б). Повышение температуры прогрева карбонат-ГА до 800°С и выше способствует более полному разложению, а также кристаллизации ГА и CaO. Увеличение времени выдерживания под маточным раствором от 30 мин до 4 сут способствует образованию

аморфизированного карбонат-ГА без примесей, который проявляет устойчивость к кристаллизации вплоть до разложения при 700°С.

На ИК-спектрах карбонат-ГА (рис. 1 в, г) после высушивания наблюдаются широкая полоса колебания связи О–Н при 3200–3600 $см^{-1}$ и полоса колебания связи Н–О–Н при 1660 $см^{-1}$, которые свидетельствуют о присутствии адсорбированной воды. Широкая интенсивная полоса связи Р–О при 1040 $см^{-1}$ и полосы колебаний тетраэдров PO_4^{3-} при 600 $см^{-1}$ и 560 $см^{-1}$ являются характеристическими полосами колебаний ГА. Полосы колебаний при 870 $см^{-1}$, 1417 $см^{-1}$, 1470 $см^{-1}$ принадлежат карбонатным группам в Б-положении [8]. Наибольшее содержание карбонатных групп характерно для образцов, синтезированных при большем отношении С/Р и минимальном времени выдерживания под маточным раствором. После термообработки при 600°С на спектрах карбонат-ГА проявляется полоса колебаний ОН-групп ГА при 3570 $см^{-1}$. С увеличением интенсивности колебаний карбонатных групп интенсивность колебания ОН-групп ГА уменьшается, что может быть связано с образованием вакансий $V^{\bullet}_{OH}$ при замещении по Б-типу [4]. На ИК-спектрах карбонат-ГА с τ_{sub}=30 мин также наблюдается полоса колебаний О–Н при 3640 $см^{-1}$, что свидетельствует об образовании CaO в ходе синтеза и последующем частичном переходе в $Ca(OH)_2$ в результате поглощения воды из воздуха [9]. В интервале температур 700–800°С происходит удаление карбонатных групп из структуры карбонат-ГА, а также образование CaO. При этом карбонатные группы удаляются не полностью вследствие незавершенности процесса разложения при 800°С.

Таким образом, получены карбонат-ГА Б-типа замещения, которые после высушивания аморфизированы и имеют размер кристаллитов 8 нм. Карбонат-ГА, полученные при малом времени выдерживания под маточным раствором (30 мин), быстрее кристаллизуется при температурах 400–600°С, содержат примесь кальцита (5–7 масс.%) и обладают меньшей термической устойчивостью.

Автор выражает благодарность за помощь в работе научному руководителю вед.н.с., к.х.н В К. Крутько и консультантам член-корр. НАН Беларуси А.И Кулаку, ст.н.с., к.х.н. О.Н. Мусской.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы БРФФИ–РФФИ (проекты №: Х18Р-063 бел. и 18-53-00034 рос.) по теме "Пористые кальцийфосфатные керамические резорбируемые материалы для костных имплантатов, полученные с использованием 3D-печати из высококонцентрированных суспензий управляемого твердения".

Список литературы:

1. Tsuber V.K. et al., Synthesis, identification and determination of impurities in bioactive hydroxyapatite // Pharmaceutical Chemistry J. – 2006. – Т. 40, № 8. – С. 455–458.
2. Aoki H., Outline of hydroxyapatite // Science and Medical Applications of Hydroxyapatite. – 1991. – С. 1–10.
3. Landi E. et al., Carbonated hydroxyapatite as bone substitute // J. Europ. Ceram. Soc. – 2003. – Т. 23. № 15. – С. 2931–2937.
4. Lafon J.P., Champion E., Bernache-Assollant D., Processing of AB-type carbonated hydroxyapatite $Ca_{10-x}(PO_4)_{6-x}(CO_3)_x(OH)_{2-x-2y}(CO_3)_y$ ceramics with controlled composition // J. Europ. Ceram. Soc. – 2008. – Т. 28, № 1. – С. 139–147.
5. Sun R. et al., Novel synthesis of AB-type carbonated hydroxyapatite hierarchical microstructures with sustained drug delivery properties // CrystEngComm, 2016, vol. 18. № 41. P. 8030–8037.
6. Rupani A et al., Osteoblast activity on carbonated hydroxyapatite // J. Biomed. Mater. – 2012. – Т. 100, № 4. – С. 1089–1096.
7. Измайлов Р.Р., Голованова О.А. Адгезионные и морфологические характеристики карбонатгидроксилапатита, полученного из модельного раствора синовиальной жидкости человека на сплавах титана // Неорганические материалы. – 2014. – Т. 50, № 6. – С. 641–641.
8. Wong W.Y., Noor A.F.M., Synthesis and sintering-wet carbonation of nano-sized carbonated hydroxyapatite // Procedia Chemistry. – 2016. – Т. 19. – С. 98–105.
9. Witoon T. Characterization of calcium oxide derived from waste eggshell and its application as CO_2 sorbent // Ceramics International. – 2011. – Т. 37. № 8. – С. 3291–3298.

КОСТНЫЕ ЦЕМЕНТЫ И БИОКЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ МАГНИЯ И КАЛЬЦИЯ

Гольдберг М.А.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и

материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, e-mail: mgoldberg@imet.ac.ru

Фосфаты магния, наряду с фосфатами кальция рассматриваются как перспективный материал для остеосинтеза [1,2]. Создание костных цементов и биокерамики на основе смешанных кальций-магниевых фосфатов позволило бы достичь синергии преимуществ обоих компонентов системы. Известно, что фосфаты кальция являются основным минеральным компонентом костной ткани и обеспечивают биосовместимость и остеокондуктивность материалов на их основе. В тоже время, магний является важнейшим элементом в организме человека, присутсвуют в нативных костях, стимулируя пролиферации остеобластов и оказывая тем самым воздействие на их минерализацию. Введение ионов магния управляют формированием фосфолипидного – фосфатного комплекса кальциевой кислоты, который может инициировать формирование гидроксиапатита. В представленной работе будет приведен обзор существующих разработок в области создания биокерамических материалов и костных цементов в системе (Ca+Mg)/P=1,5-2,0. Благодаря методу осаждения из водных растворов, были получены материалы по системе “one-pot-synthesis”, состоящие как из оксида магния, то есть фазы способной к затворению не кислыми цементными жидкостями, так и смешанных кальций-магниевых фосфатов. Такие материалы перспективны для применения в качестве костных цементов, благодаря способности образовывать высокопрочный цементный камень с прочностью при сжатии до 45 МПа. При этом исследования in vitro показали отсутствие острой цитотоксичности полученных материалов. Получение биокерамических материалов в системе фосфаты кальция – фосфаты магния связано с формированием высокотемпературных смешанных кальций-магний фосфатных фаз со структурой витлокита, характеризующихся наличием низкотемпературной эвтектики. Такие материалы спекаются в температурном диапазоне 1150-1250 °C, характеризуясь равномерной микроструктурой и прочностью при изгибе до 120 МПа.

Таким образом, материалы на основе фосфатов магния и кальция могут рассматриваться как перспективные для создания на их основе костных имплантатов, а также костных цементов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант № 18-33-20170-мол-а-вед «Костные цементы на основе фосфатов кальция и магния с антибактериальными свойствами: введение антибиотика и катионные замещения»

Автор работы выражает глубокую благодарность чл.-корр. РАН, проф., заслуженному деятелю науки РФ Баринову С.М., чл.-корр. РАН Комлеву В.С., в.н.с., к.т.н. Смирнову В.В. и всем сотрудникам лаборатории ККМ №20 ИМЕТ РАН, а также к.т.н. Ашмарину А.А., к.т.н. Коновалову А.А., к.т.н. Титову Д.Д., к.т.н. Лысенкову А.С.

Список литературы:

1. Nabiyouni M, Brückner T, Zhou H, Gbureck U, Bhaduri SB. Magnesium-based bioceramics in orthopedic applications. Acta biomaterialia. 2018 Jan 15;66:23-43.
2. Brückner, T., Hurle, K., Stengele, A., Groll, J. and Gbureck, U., 2018. Mechanical activation and cement formation of trimagnesium phosphate. Journal of the American Ceramic Society, 101(5), pp.1830-1834.

РАЗРАБОТКА И ПОЛУЧЕНИЕ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ НИТРИДА БОРА, НАСЫЩЕННЫХ БАКТЕРИЦИДНЫМИ КОМПОНЕНТАМИ

Гудзь К.Ю.

Россия, Национальный Исследовательский Технологический Университет «МИСиС», e-mail: kristinkagudz@mail.ru

Разработка антибактериальных покрытий является важной задачей в области биомедицинской инженерии, так как патогенные бактерии и вызываемые ими инфекции представляют значительную угрозу для жизни человека. В идеале антибактериальное покрытие должно демонстрировать непрерывное высвобождение лекарственного средства в течение длительного времени и в эффективной дозировке, достаточной для борьбы с возможными скрытыми инфекциями. Основной выход антибиотиков из покрытий должен наблюдаться в течение первых 24 ч, чтобы противостоять начальному повышенному риску возникновения инфекции. В данной работе основной стратегией создания антибактериального покрытия является комбинирование воздействия морфологии поверхности покрытий и насыщение их различными антибиотиками.

В рамках данного исследования было получено покрытие на основе нитрида бора (BN) морфологии «сферы с иголочками» (рис.1), обладающее высокой удельной поверхностью, перспективной для эффективной загрузки антибактериальными компонентами, кроме того развитая поверхность покрытия должна способствовать дополнительному антибактериальному эффекту. Покрытия были получены методом химического осаждения из газовой фазы с использованием паров оксида бора и аммиака в качестве реакционного газа, с чистотой 99,98 % [1]. В качестве антибактериальных компонентов использовали антибиотики гентамицина сульфат, ципрофлоксацин и противогрибковый препарат амфотерицин В. Растворы антибиотиков, различной концентрации, наносили на поверхность и сушили в вакууме в течение 120 минут. Кинетику высвобождения антибиотиков изучали в растворах PBS (pH 7,4) с помощью УФ-спектрофотометра. Максимальная интенсивность поглощения для гентамицина наблюдалась при 230 нм, для ципрофлоксацина при 280 нм, для амфотерицина при 300 нм. Согласно результатам исследования (рис.2) высвобождение антибиотиков продолжалось в течение 11 дней, в первый день наблюдается взрывной выход антибиотиков из поверхности.

Полученные образцы были переданы в ФБУН ГНЦ ПМБ (Оболенск) для проведения биологических исследований. Согласно результатам, покрытия нитрида бора оказывали бактерицидное действие на штамм *Escherichia coli* K261, по итогам 8 и 24 ч инкубирования. Покрытия нитрида бора, модифицированные амфотерицином оказали противогрибковое действие против *Neurospora crassa* wt-987, *Neurospora crassa* nit-2 и *Neurospora crassa* nit-6. Покрытия нитрида бора, модифицированные гентамицином и ципрофлоксацином оказали бактерицидное действие на штамм *E. coli* K261 через 24 ч и 8 ч соответственно.

Таким образом, в результате исследования было разработано покрытие нитрида бора морфологии «сферы с иголочками», модифицированное различными антибиотиками, которые оказали бактерицидное и противогрибковое воздействие на различные штаммы бактерий.

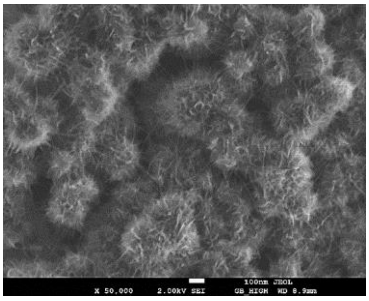


Рис.1. - СЭМ изображение покрытия BN

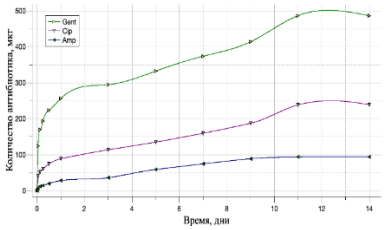


Рис.2. - Кинетика высвобождения антибиотиков из покрытия

Автор выражает благодарность за руководство работой д.ф.-м.н., проф. Штанскому Д.В.; за помощь в работе сотрудникам НИЛ «Неорганические наноматериалы» НИТУ «МИСиС». Работа выполнена при финансовой поддержке гранта № К2А-2018-038

Список литературы:

1. Andrei T. Matveev, Konstantin L. Firestein, Alexander E. Steinman Boron nitride nanotube growth via boron oxide assisted chemical vapor transport-deposition process using $LiNO_3$ as a promoter// *Nano Research* 8(6). 2015.

ДИОКСИД КРЕМНИЯ КАК ОСНОВА ДЛЯ РАЗРАБОТКИ НОВОЙ ЛЕКАРСТВЕННОЙ ФОРМЫ ПРОТИВОВИРУСНОГО ВЕЩЕСТВА АЦИКЛОВИР

Долинина Е.С.

Россия, Институт химии растворов им. Г.А. Крестова российской академии наук, terrakott37@mail.ru

Представленная работа посвящена синтезу новых композитов противовирусного вещества ацикловир с коллоидным диоксидом кремния и оценке перспективы их использования в качестве платформы для разработки новой лекарственной формы ацикловира с улучшенными фармакологическими и потребительскими свойствами. Ацикловир является эффективным препаратом

для лечения заболеваний, вызванных различными вирусами герпеса, но его клиническое применение ограничено в связи с серьезными недостатками традиционной лекарственной формы, а именно, очень низкой биодоступности (10-30%) при пероральном введении из-за низкой и pH-зависимой растворимости и проницаемости через клеточные мембраны, а также короткого времени полужизни в организме. Поэтому для эффективного лечения необходим прием больших доз препарата, что приводит к развитию побочных эффектов.

В литературе имеется немало работ, посвященных созданию новых лекарственных форм ацикловира на основе полимеров различной природы, циклодекстринов, липидных частиц, микроэмульсий и пр. В отличие от этих «мягких» материалов, неорганический коллоидный диоксид кремния является устойчивым к действию биологических сред, обладает уникальным сочетанием биологических (биосовместимость, биодеградируемость, нетоксичность, устойчивость к воздействиям энзимов и микробов) и физико-химических (механическая, термическая , фотоустойчивость) свойств и является безопасной пищевой добавкой. В данной работе впервые синтезированы и исследованы физико-химические и функциональные свойства композитов ацикловир-диоксид кремния.

Композиты были синтезированы золь-гель методом. В предыдущих наших работах (например, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 178 (2019) 103–110) были синтезированы композиты ацикловира с диоксидом кремния, используя тетраэтоксисилан в качестве прекурсора диоксида кремния. В настоящей работе неорганическая матрица композита была синтезирована из метасиликата натрия (жидкое стекло). Композиты были получены в средах с pH 7.0 и 12.0 и имели близкое количественное содержание ацикловира в композитах. Образование композитов было доказано методом ИК-Фурье спектроскопии. Размеры частиц и их поверхностный заряд были определены методом динамического рассеяния света. С помощью метода УФ-спектроскопии исследованы взаимодействия ацикловира с матрицей диоксида кремния в композитах, синтезированных при различных pH синтеза. Инкапсулирование ацикловира в матрицу диоксида кремния может способствовать увеличению скорости растворения ацикловира за счет потери кристаллического состояния лекарственного вещества и перехода в аморфное состояние. Поэтому фазовое состояние ацикловира в композитах было исследовано методом ДСК. Также инкапсулирование может привести к контролируемому и пролонгированному высвобождению ацикловира из композитов, что может решить проблему быстрого удаления лекарственного вещества из организма. С этой целью были проведены in vitro исследования кинетики высвобождения ацикловира из композитов в среды, имитирующих среды желудочного сока и различных отделов тонкого и толстого кишечника, и установлены механизмы процесса.

Были установлены эффекты pH среды золь-гель синтеза композитов ацикловира с диоксидом кремния на указанные физико-химические и функциональные свойства композитов. Выявлено также влияние pH среды высвобождения на кинетические параметры процесса. Проведено сравнение физико-химических и функциональных свойств композитов, синтезированных с применением тетраэтоксисилана и жидкого стекла в качестве прекурсоров диоксида кремния. Полученные результаты позволили сделать вывод о перспективности создания новой лекарственной формы ацикловира на основе коллоидного диоксида кремния.

Выражаю благодарность научному руководителю старшему научному сотруднику, кандидату химических наук Парфенюк Елене Владимировне за помощь в проведении эксперимента и обсуждении полученных результатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-33-00406 "Разработка новых гибридных материалов противовирусного лекарственного вещества на основе коллоидного диоксида кремния с улучшенными функциональными свойствами."

СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ФТАЛОЦИАНИНАТОВ *D*-ЭЛЕМЕНТОВ СО СЛОЖНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ НА ПЕРИФЕРИИ

Ерзунов Д.А.

Россия, Ивановский государственный химико-технологический университет, г. Иваново, Шереметевский пр-т, 7, demon_erz@mail.ru

Одним из актуальных направлений современной химии является получение и исследование свойств различных макрогетероциклических соединений. Ввиду специфики и вариативности строения, они находят применение во множестве важнейших отраслей человеческой деятельности. Перспективными с данной точки зрения являются фталоцианиновые комплексы. Уникальное по своей

природе строение макрогетероциклического остова, состоящего из 16 делокализованных π-электронов, объединенных в единую ароматическую систему, обуславливает наличие у соединений данного класса ряда мощных свойств, в первую очередь спектральных, каталитических и люминесцентных. Таким образом, металлофталоцианины используются в качестве эффективных катализаторов, пигментов и красителей, сенсибилизирующих агентов, приложений в оптике и медицине [1-2]. Немаловажным фактором, обуславливающим подобный широкий диапазон применения соединений данного класса, является также возможность модифицировать структуру молекулы. Посредством варьирования заместителей на периферии и/или центрального атома металла открывается возможность селективного управления свойствами получаемого соединения, а, соответственно, и материала на его основе [3].

В настоящей работе представлены результаты синтеза и исследования спектрально-люминесцентных свойств фталоцианиновых комплексов ряда d- металлов с объемными периферическими заместителями. Синтез производился посредством темплатного сплавления замещенного фталодинитрила с безводными солями соответствующих металлов в отсутствии растворителя в молярном соотношении 4 : 1. Реакция протекала в течение порядка 15-20 минут (в зависимости от выбранного металла) при температуре плавления нитрила. Успешное образование макрогетероцикла фиксировалось посредством спектроскопии электронного поглощения. Полученные комплексы очищались при помощи колоночной хроматографии на силикагеле M60 с использованием хлороформа в качестве элюента. Полученные комплексы были охарактеризованы методами ^{1}H ЯМР и ИК спектроскопии, MALDI-TOF масс-спектрометрии, элементным анализом. Для соединений были определены спектральные характеристики в таких органических растворителях, как хлороформ, ацетон, ДМФА, ДМСО, пиридин, вычислены коэффициенты их экстинкции, а также определены концентрационные пределы существования в мономерной форме.

Были изучены флуоресцентные свойства полученных соединений. Рассчитали относительные квантовые выходы флуоресценции металлофталоцианинов (стандарт – незамещенный фталоцианинат цинка) и их экстра-координированных комплексов с пиразином, пиридином и ДАБКО. Определили, что при переходе от свободного металлокомплекса к координированному наблюдается закономерное увеличение квантовых выходов флуоресценции в 1.5-2 раза.

Таким образом, в работе были синтезированы и охарактеризованы фталоцианинаты d-элементов и изучены их спектрально-люминесцентные свойства. Полученные комплексы могут найти применение в качестве биологических маркеров для диагностики опухолевых заболеваний ввиду специфики обнаруженных свойств.

Выражаю благодарность научному руководителю к.х.н., доц. Вашурину А.С. Работа выполнена при финансовой поддержке стипендии Президента Российской Федерации для молодых ученых и аспирантов (СП-541.2019.4).

Список литературы:

1. Linstead R.P. 212. Phthalocyanines. Part I. A new type of synthetic colouring matters // Journal of the Chemical Society (Resumed). – 1934. – P. 1016-1017.
2. Leznoff C.C. Phthalocyanines, properties and application // A.B.P. Lever. – New York: VCH Publishers, 1989-1996. – V. 1-4.
3. Dent C.E. 217. Phthalocyanines. Part VI. The structure of the phthalocyanines // Journal of the Chemical Society (Resumed). – 1934. – P. 1033-1039.

ИЗУЧЕНИЕ ТРИБОЛОГИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ НИКЕЛИДА ТИТАНА В БИОЛОГИЧЕСКОЙ СРЕДЕ

Журбина Е.В.
Россия, МАИ, jurbina.ek@yandex.ru

Наличие эффекта памяти формы (ЭПФ) и сверхупругости (СУ) в сплавах на основе никелида титана делает успешным их применение для изготовления стентов, ортодонтических дуг и ортопедических фиксаторов. Также перспективным является использование никелида титана для изготовления балок в скользящих конструкциях (типа LSZ) для оперативного лечения сколиоза у детей, так как использование балок из никелида титана позволяет как сохранить функциональную подвижность позвоночника после операции, так и увеличить степень коррекции. Однако, трение между

балками и фиксирующими винтами в таких конструкциях при функциональных движениях пациента может приводить к износу имплантируемых балок.

Поэтому целью данной работы было изучение износостойкости сплава на основе никелида титана ТН1 при испытаниях в паре с титановым сплавом Ti-6Al-4V в биологической среде.

Триботехнические испытания проводили при температуре 37±1^{O}C по схеме стержень-диск. Стержни были изготовлены из сплава на основе никелида титана ТН1. Для сравнения часть стержней была изготовлена из титанового сплава Ti6Al4V и медицинского сплава на основе кобальта (CoCr). Диаметр стержней составлял 5.5 мм, длина 30 мм. Рабочий торец стержней закруглялся до радиуса 20 мм для предотвращения влияния кромок в износ стержня. Торец стержней подвергали шлифованию и полированию для достижения шероховатости Ra=0.04±0.01 μм. Стержни из никелида титана были подвергнуты вакуумному отжигу при 700ºС в течение 1 часа с последующим старением в интервале температур 450-550ºС, что обеспечило температуру восстановления формы Ак до 35±2°С. Поэтому при испытаниях на износ стержни находились в аустенитном состоянии (А). Объемная доля частиц $Ti_4Ni_2O_x$ в сплаве на основе никелида титана ТН1, рассчитанная при увеличении 1000х, составляла 1.4±0.2%; средний размер частиц был 1.5±0.5 μм и максимальный размер 5 μм.

Диски, которые служили контр-телом при триботехнических испытаниях, были вырезаны из горячекатаного прутка медицинского титанового сплава Ti6Al4V (диаметр 40 мм, высота 5 мм). Выбор материала Ti6Al4V в качестве контр-тела обусловлен тем, что из этого материала изготавливают элементы крепления в позвоночных конструкциях (винты, крюки и др.) Поверхность дисков подвергалась шлифованию и электрополированию по шероховатости Ra 0.04±0.01μм.

Испытания проводились в биологической среде, представляющей собой разбавленную бычью сыворотку, содержащую 20±2 г/л протеинов. Также испытания проводили в дистиллированной воде и в условиях сухого трения для сравнения. Испытания в 0.9% растворе NaCl не проводили для предотвращения влияния коррозии на процесс изнашивания. Нагрузка на стержни в процессе испытаний составляла 10Н. Амплитуда возвратно-поступательных перемещений составляла 12 мм, частота возвратно-поступательных перемещений составляла 1 Гц для предотвращения перегрева. Объемный износ (ΔV) стержней и дисков вычисляли после испытаний в течение 100 000 циклов.

Для выявления механизмов износа стержней и дисков, дорожки трения, образовавшиеся на них после испытаний, а также частицы износа, были изучены при помощи растровой электронной микроскопии (РЭМ) и микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) на микроскопе EVO 50 (Carl ZEISS, Германия).

По результатам измерения объемного износа стержней из сплава на основе никелида титана ТН1 в сравнение с объемным износом стержней из титанового сплава Ti6Al4V и медицинского сплава на основе кобальта (CoCr) выявлено, что износ стержней из никелида титана значительно зависит от среды испытания. Среднее значение объемного износа стержней из никелида титана в бычьей сыворотке составило 0,02 мм^3, в водной среде 0,23 мм^3, в условиях сухого трения 2,6 мм^3. Износостойкость стержней из сплавов Ti6Al4V и CoCr в меньшей степени зависит от среды испытания. Так, среднее значение объемного износа титанового сплава Ti6Al4V в бычьей сыворотке и в условиях сухого трения составило 5,2 мм^3 и 5,8 мм^3 соответственно, а износ сплава на основе кобальта CoCr при сухом трении в 20 раз выше по сравнению с испытаниями в сыворотке (условия сухого трения - 0,01 мм^3, в бычьей сыворотке - 0.18 мм^3).

При испытаниях в разбавленной бычьей сыворотке анализ дорожек трения на стержнях из никелида титана выявил наличие как неглубоких абразивных борозд, так и адгезионных наслоений. Химический состав наслоений представлен значительным количеством Ti, наряду с Al (до 6 вес.%) и V (до 3 вес.%), что свидетельствует об адгезионном переносе материала диска из Ti6Al4V на стержень из никелида титана. Шероховатость дорожки трения на никелиде титана возрастает с Ra 0.04 ±0.01 μм в исходном полированном состоянии до Ra 0.2±0.05 μм после испытаний. Анализ дорожки трения на контр-теле (диске из сплава Ti6Al4V) также выявил наличие неглубоких абразивных борозд и редкими адгезионными наслоениями, химический состав которых соответствует сплаву Ti6Al4V. Это свидетельствует о преимущественном абразивном износе никелида титана в бычьей сыворотке.

При испытаниях в дистиллированной воде на дорожках трения стержней из никелида титана были выявлены более глубокие абразивные полосы по сравнению с испытаниями в сыворотке. Это привело к возрастанию шероховатости дорожки трения до Ra 1.1 ±0.05 μм. Также на дорожках наблюдаются адгезионные наслоения.

Анализ дорожки трения на контр-теле из сплава Ti6Al4V также выявил ее более сильное повреждение по сравнению с испытаниями в сыворотке. Наблюдаются абразивные борозды, адгезионные наслоения и отслаивающиеся частицы износа. Микрорентгеноспектральный анализ (МРСА) показал наличие до 5 вес.% Ni в адгезионных наслоениях, что указывает на появление адгезионного механизма разрушения никелида титана при испытаниях в отсутствии протеиновой смазки.

Механизмы износа стержней из никелида титана после *испытаний в условиях сухого трения* не отличаются от тех, которые наблюдались после испытаний в сыворотке и воде. Основное отличие заключается в более высокой шероховатости дорожки трения, составляющей Ra 1.3 ±0.05 μм.

Износ ответного диска из сплава Ti6Al4V проходил по абразивному, адгезионному и деламинационному механизмам. Адгезионные наслоения содержат до 18 вес.% Ni, свидетельствуя о большем переносе никелида титана со стержня на диск по сравнению с испытаниями в воде, что, в свою очередь, свидетельствует о возрастании степени адгезионного разрушения никелида титана.

Анализ частиц износа после испытаний в бычьей сыворотке при помощи МРСА показал, что частицы износа исследованной пары трения состоят из Ti, Al и V, имеют глобулярную форму и их средний размер составляет 0.3 μм (в интервале от 0.10 до 1.97 μм).

После испытаний в воде было выявлено два типа частиц износа. Первый тип представлен гранульной формой частиц со средним размером 1.5 μм (в интервале от 0.20 до 2 μм), второй тип частиц имеет пластинчатую форму размером до 30 μм. Также МРСА показал наличие в частицах износа Ni вследствие большего объемного износа стержня из никелида титана по сравнению с испытаниями в сыворотке.

После испытаний в условиях сухого трения частицы износа имеют как гранульную форму со средним размером частиц 2.1 μм (в интервале от 0.20 до 3 μм), так и пластинчатую форму со средним размером частиц до 25 μм. Наличие большого содержания никеля в этих частицах объясняется более значительным объемным износом стержней из никелида титана при испытаниях в условиях сухого трения. Изменение формы частиц износа при испытаниях в различных средах подтверждает изменение механизмов изнашивания никелида титана.

Проведенные испытания показали, что триботехническое поведение сплава на основе никелида титана ТН1 значительно зависит от среды испытаний. Выявлено, что этот материал имеет высокую износостойкость, сравнимую со стойкостью медицинского кобальтового сплава, при испытаниях в биологической среде, содержащей протеины. Однако, его износостойкость снижается в 12 раз после испытаний в дистиллированной воде и в 130 раз после испытаний в условиях сухого трения. Показано, что абразивный механизм изнашивания приобретает при испытаниях никелид титана в биологической среде. При этом, при испытаниях в воде (без протеинов) и в условиях сухого трения добавляется механизм адгезионного изнашивания никелида титана, что значительно повышает его объем износа.

Выражение благодарности: научный руководитель к.т.н., доцент Лукина Е.А.

РАЗРАБОТКА БИОСОВМЕСТИМЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ПЕРСОНАЛИЗИРОВАННЫХ ИМПЛАНТАТОВ

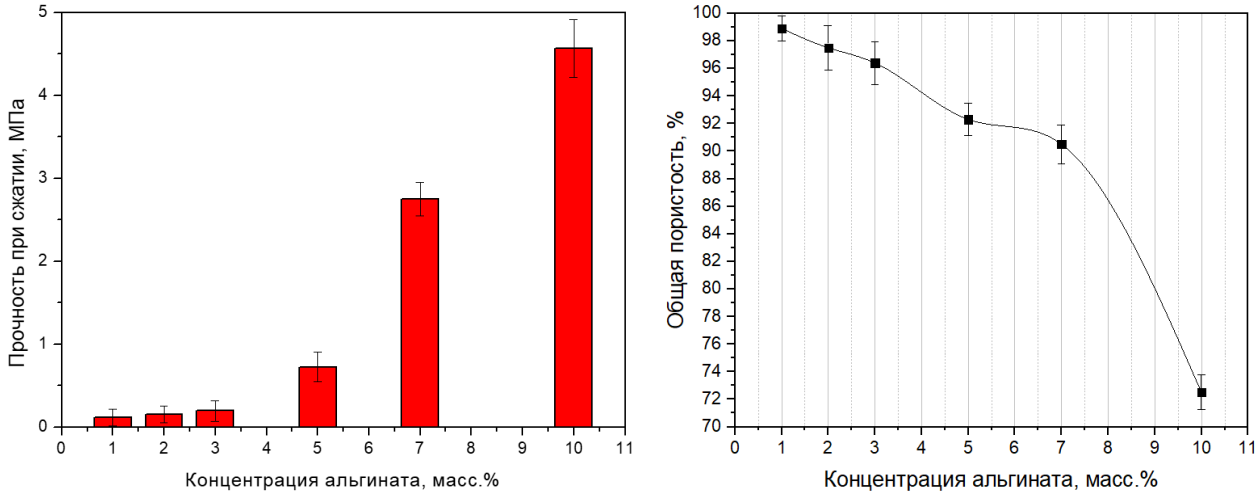
Зобков Ю.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, zyv13@mail.ru

Одной из важнейших проблем и актуальных задач практической стоматологии, челюстно-лицевой хирургии, травматологии и ортопедии является создание индивидуальных биомедицинских изделий, предназначенных для восстановления функций и регенерации утраченных тканей[1,2]. Наиболее перспективным вариантом решения этой проблемы, является развитие аддитивного производства (в частности, технологии трехмерной печати), обеспечивающего персонализацию материалов [3,4].

Для формирования опытных образцов использовали метод трехмерной гелевой печати водными растворами альгината натрия различной вязкости на охлаждаемую подложку с температурой -30 ºС. Изготовление образцов производили на трехмерном гелевом принтере, разработанном и изготовленном во ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН. Жидкий связующий компонент («чернила») готовили на основе 1, 2, 3, 5, 7,5 и 10 масс.% водного раствора альгината натрия. Полученная суспензия помещалась в картридж 3D принтера. Напечатанные матриксы высушивали в сублимационной камере,

а затем помещали в «сшивающий» 10 %-ый водный раствор хлорида кальция, который фиксировал структуру 3D образцов за счёт сшивки полимера. Полученные матриксы отмывали от побочных продуктов реакции в дистиллированной воде.



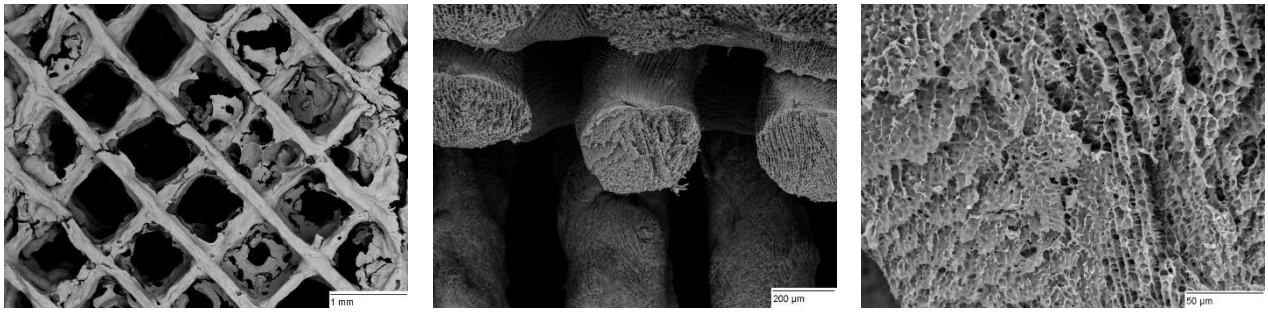
А Б

Рис. 1. – А - Прочность при сжатии, Б – Пористость

Установлено, что пористость сублимированных матриксов достигает от 98,5 % - для образцов, полученных из 1 %-ого раствора альгината натрия, до 73 % - для образцов из 10 %-ого раствора альгината натрия. Прочность при сжатии увеличивается пропорционально увеличению концентрации исходного раствора и обратно пропорциональна пористости.

Разрешающая способность печати на используемом в проекте принтере достигает 0,1 мм по осям x/y и 0,15 мм по оси z при скорости печати 5 мм/с.

Полученные после сублимационной сушки образцы имеют бимодальное распределение пор, при этом макропористость задаётся траекторией движения печатающей головки трёхмерного принтера, а микропористость образуется во время высушивания образцов, за счёт испарения воды.



А Б В

Рис. 2 – Фотографии микроструктуры

Автор выражает глубокую благодарность за руководство работой чл.-корр. РАН Комлеву В.С., чл.-корр. РАН С.М. Баринову; за помощь в работе сотрудникам лаборатории 20 ИМЕТ РАН: к.т.н. Федотову А.Ю., к.т.н. Егорову А.А., к.т.н. Тетериной А.Ю., Смирнову И.В, асп. Баранову О.В.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 18-29-11081 мк «От биоактивной керамики до персонализированных генно-инженерных конструкций».

Список литературы:

1. V. S. Komlev, N. S. Sergeeva, A. Yu. Fedotov, I. K. Sviridova, V. A. Kirsanova, S. A. Akhmedova, A. Yu. Teterina, Yu. V. Zobkov, E. A. Kuvshinova, Ya. D. Shanskiy, S. M. Barinov. Investigation of physicochemical and biological properties of composite matrices in a alginate–calcium phosphate system intended for use in

prototyping technologies during replacement of bone // Inorganic Materials: Applied Research, 2016, Vol. 7, No. 4, pp. 630–634.
2. A. Egorov, A. Yu. Fedotov, A. V. Mironov, V. S. Komlev, V. K. Popov, Yu. V. Zobkov 3D printing of mineral– polymer bone substitutes based on sodium alginate and calcium phosphate // Beilstein J Nanotechnol., 2016, Vol. 7, pp.1794–1799.
3. N. Sergeeva, V. Komlev, I. Sviridova, V. Kirsanova, A. Fedotov, A. Teterina, Y. Zobkov, S. Barinov. 3D printing of bone/cartilage substitutes based on bioceramics/polymers // Regenerative Medicine, 2015, Vol. 10, No. 07s, pp. 46.
4. Yu. Fedotov, A. A. Egorov, Yu. V. Zobkov, A. V. Mironov, V. K. Popov, S. M. Barinov, V. S. Komlev 3D printing of mineral-polymer structures based on calcium phosphate and polysaccharides for tissue engineering // Inorg. Mater. Appl. Res., 2016, Vol. 7, pp. 240.

СОЗДАНИЕ МЕЛКОДИСПЕРСНОГО ТКАНЕСПЕЦИФИЧЕСКОГО МАТРИКСА ИЗ ДЕЦЕЛЛЮЛЯРИЗОВАННОГО СУСТАВНОГО ХРЯЩА

Кириллова А.Д.

ФГБУ «Национальный медицинский исследовательский центр трансплантологии и искусственных органов им. акад. В.И. Шумакова» Министерства здравоохранения Российской Федерации, Москва, kirillovaad20@gmail.com

Децеллюляризация ткани представляет собой метод получения тканеспецифических матриксов - клеточных носителей для клеточно- и тканеинженерных конструкций. Основной проблемой при децеллюляризации хрящевых тканей, направленной на разрушение клеток и удаление генного материала, является необходимость максимального сохранения исходной трехмерной структуры ткани и основных компонентов ее внеклеточного матрикса (ВКМ), чтобы обеспечить оптимальное микроокружение для клеточной компоненты биоинженерных конструкций [1].

В связи с этим важной задачей представляется выбор метода децеллюляризации в зависимости от структуры и состава конкретной ткани или органа [2]. Микронизация децеллюляризованной ткани обеспечивает не только увеличение площади для заселения клетками, но и возможность создания инъекционных форм клеточно- и тканеинженерных конструкций.

Целью работы являлось получение микродисперсного тканеспецифического матрикса из децеллюляризованного суставного хряща свиньи.

Материалы и методы

Предварительно механически измельченные (не более 5 мм) фрагменты хряща микронизировали с применением криомельницы CryoMill (Retch GmBH, Германия), позволяющей проводить помол хряща в условиях непрерывного охлаждения жидким азотом (-196º С). Определение размеров частиц хряща осуществляли на анализаторе дисперсий LUMiSizer (LUM, Германия) в инфракрасном свете (865 нм) при 25º С.

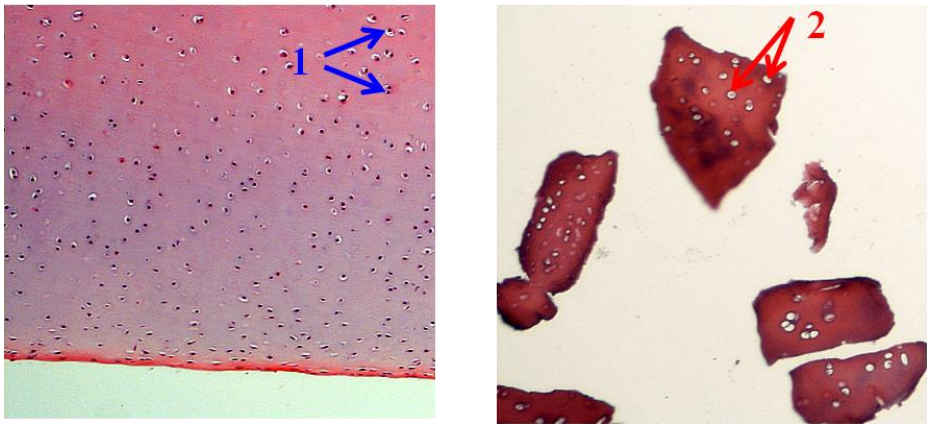
Для децеллюляризации микрочастиц хрящевой ткани последовательно применяли комбинацию следующих методов: от 0 до 3 циклов замораживания/оттаивания (-196ºС / 37ºС); обработку растворами поверхностно-активных веществ (ПАВ) додецилсульфата натрия и Тритона Х-100 в фосфатно-солевом буфере и экспозицию в растворе ДНКазы I типа 50 ед/мл (Qiagen, Германия) для удаления остатков генного материала. Стерильность образцов обеспечивали обработкой γ-облучением в дозе 1,5 Мрад.

Степень децеллюляризации и сохранения ВКМ контролировали методом гистологического окрашивания гематоксилином и эозином. Для выделения ДНК из нативной и децеллюляризованной ткани использовали набор DNeasy Blood & Tissue Kit (QIAGEN, Германия). Количество ДНК в образцах определяли с применением флуоресцентного красителя PicoGreen (Invitrogen, USA). Эффективность отмывки от ПАВ оценивали по цитотоксичности матрикса на культурах фибробластов мыши L929 и мезенхимальных стромальных клетках жировой ткани человека (МСК ЖТч) методом прямого контакта [3]. Для исследования гемосовместимых свойств полученных образцов применяли тест на гемолиз эритроцитов [4]. В качестве отрицательного контроля использовали 0,9% раствор натрия хлорида, а положительного – дистиллированную воду. На биохимическом анализаторе «Стат факс 1904+» измеряли оптическую плотность супернатанта при длине волны 545 нм.

Результаты исследования

Учитывая, что внутренний диаметр игл, рекомендуемых при лечении поражений суставного хряща, составляет 510 мкм, размер полученных мелкодисперсных частиц хряща (<220 мкм)

свидетельствует о возможности их инъекционного введения. Комбинация воздействий, последовательно включающая 3 цикла замораживания/оттаивания, обработку растворами ПАВ и ДНКазой, позволила добиться полного отсутствия клеток и их фрагментов в микрочастицах хряща, что подтверждается окрашиванием гематоксилином и эозином (Рис.1).



А Б

Рис. 1. - Гистологическая картина нативного (А) и микродисперсного децеллюляризованного суставного хряща свиньи (Б). Увеличение Х100. Окраска гематоксилином и эозином. 1 – клетки, 2 – пустые лакуны

Во всех микрочастицах хряща свиньи в лакунах отсутствовали целые клетки с ядрами и эозинофильный детрит, тогда как в нативном хряще визуализировались сохранные клетки, образующие изогенные группы.

Был достигнут критерий успешной децеллюляризации (менее 50 нг/мг ткани): остаточное содержание ДНК составило 9,11±1,13 нг/мг хрящевой ткани. Согласно результатам тестов на цитотоксичность и гемолиза, полученный мелкодисперсный тканеспецифический матрикс удовлетворял критериям биологической безопасности и гемосовместимости. Образцы не проявляли цитотоксичность (методы вытяжек и прямого контакта на культурах фибробластов мыши L929 и МСК ЖТч) и не обладали гемолитической активностью.

Выводы

Разработан способ получения инъекционной формы микродисперсного тканеспецифического матрикса из децеллюляризованного суставного хряща свиньи, обладающего био- и гемосовместимыми свойствами в условиях проведенных экспериментов *in vitro*.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю заведующему отдела, д.б.н., проф. Севастьянову В.И., а также к.б.н., с.н.с. Басок Ю.Б. и д.б.н., в.н.с. Немецу Е.А. за помощь в проведении экспериментов и обсуждении результатов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РФФИ №18-29-06012 «Сверхкритический диоксид углерода как инструмент повышения биосовместимых и функциональных свойств биополимерных и тканеспецифических матриксов для клеточно- и тканеинженерных конструкций».

Список литературы:

1. Немец Е.А., Кирсанова Л.А., Басок Ю.Б., Шагидулин М.Ю., Волкова Е.А., Метельский С.Т., Севастьянов В.И. Особенности технологии децеллюляризации фрагментов печени человека как тканеспецифического мелкодисперсного матрикса для клеточно-инженерной конструкции печени. Вестник трансплантологии и искусственных органов. 2017; 19(4):70-77.

2. Shirakigawa N., Ijima H., Takei T. Decellularized liver as a practical scaffold with a vascular network template for liver tissue engineering // J. Biosci. Bioeng. – 2012. – Vol. 114. – P. 546–551.

3. Межгосударственный стандарт ГОСТ ISO 10993-5-2011 «Изделия медицинские. Оценка биологического действия медицинских изделий. Часть 5. Исследования на цитотоксичность: методы in vitro».

4. Межгосударственный стандарт ГОСТ ISO 10993-4-2011 «Изделия медицинские. Оценка биологического действия медицинских изделий. Часть 4. Исследования изделий, взаимодействующих с кровью».

ИССЛЕДОВАНИЕ БИОСОВМЕСТИМОСТИ СПЛАВОВ Ti-Nb-Ta IN VITRO

Конушкин С.В.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, e-mail: venev.55@mail.ru

Важнейшим качеством материала, применяемого в медицинских имплантатах, является биосовместимость. В настоящее время ведутся работы по созданию сплавов из биосовместимых металлов, таких как Ti, Nb, Ta для уменьшения аллергической реакции организма после имплантации, по сравнению с уже применяемыми сплавами на основе титана и никеля. Целью работы является исследование сплава Ti-Nb-Ta, исходных металлов с помощью клеточных культур и сравнение их биосовместимости.

Объектом исследования были пластинки из Ti, Nb, Ta и нескольких сплавов Ti-Nb-Ta размерами 10x10x1 мм. В работе использовали клетки нейробластомы SH-SY5Y, культивируемые в среде DMEM (Gibco) с добавлением 10% бычьей сыворотки (FBS, Gibco) и 15 мкг/мл гентамицина. Для поддержания линии клетки высевали на культуральные матрасы 600-800 тыс.клеток/25см^2 дважды в неделю. Клетки снимали с помощью TripleExpress и перед посевом клетки отмывали центрифугированием. Для подсчета клеток использовали камеру Горяева. Для эксперимента образцы помещали в культуральные планшеты (каждую в индивидуальную лунку и высевали клетки из расчета 20000 к-к/см^2 в 100 мкл культуральной среды. Суспензию равномерно распределяли по поверхности пластины и помещали в CO_2-инкубатор (95% воздуха, 5% CO_2, влажность 100%) для прикрепления клеток. Через 30 мин неприкрепленные клетки смывали, а объем культуральной среды увеличивали таким образом, чтобы столб культуральной среды возвышался над образцом с клетками на 2 мм. Культуру оставляли в CO_2-инкубаторе на 72 часа.

Клетки прокрашивали флуоресцентными красителями Hoechst 33342 (Hoe, 5 мкМ), Propidium Iodide (PI, 3 мкМ), MitoTracker Deep Red FM (MTDR, 0,3 нМ) 20 мин в среде Хенкса с добавлением 20 мМ HEPES, pH = 7,36, затем отмывали 10 мин в среде Хенкса без красителей и помещали культурой клеток вниз в измерительную ячейку, дно которой – круглое покровное стекло диаметром 25 мм и толщиной 0,17 мм. Далее ячейку устанавливали на предметный столик микроскопа. Исследования проводили с помощью инвертированного флуоресцентного микроскопа Leica DMI6000 B (Leica Microsystems GmbH, Germany) с использованием объектива Leica HCX PL APO 63x/1.40-0.60na OIL. Использовали следующие наборы светофильтров: для Hoe – возбуждение BP 420/30, дихроичное зеркало 436, фильтр эмиссии BP 457/22, для PI – возбуждение BP 560/40, дихроичное зеркало 595, фильтр эмиссии BP 645/75; MTDR – возбуждение BP 620/60, дихроичное зеркало 660, фильтр эмиссии BP 700/75. Регистрацию флуоресценции проводили с помощью камеры Hamamatsu C9100-02. В каждом образце случайно выбирались не менее чем 3 области. Выбор происходил случайно, но не ближе 1 мм к краю образца. Итого для трех образцов одинакового состава получали 9 стеков изображений. Для каждой из них получали Z-stack из 4-12 изображений с интервалом 1 ± 0,5 мкм по оси Z для того чтобы все объекты на том или ином кадре серии были в фокусе. Данная процедура осуществлялась по причине наличия царапин, порам, каверн и т.п. на поверхности некоторых образцов, что затрудняло фокусировку.

Пример полученного изображения представлен на рисунке 1.

Подсчет прокрашенных ядер производили в программе ImageJ с помощью плагина Cell Counter.

Данные о плотности клеток, митотическом индексе и количестве нежизнеспособных клеток представлены в таблице 1.

На основе полученных данных можно сделать вывод, что все образцы, кроме чистого Nb, являются биосовместимыми, при этом биосовместимость сплавов понижается с увеличением содержания Nb.

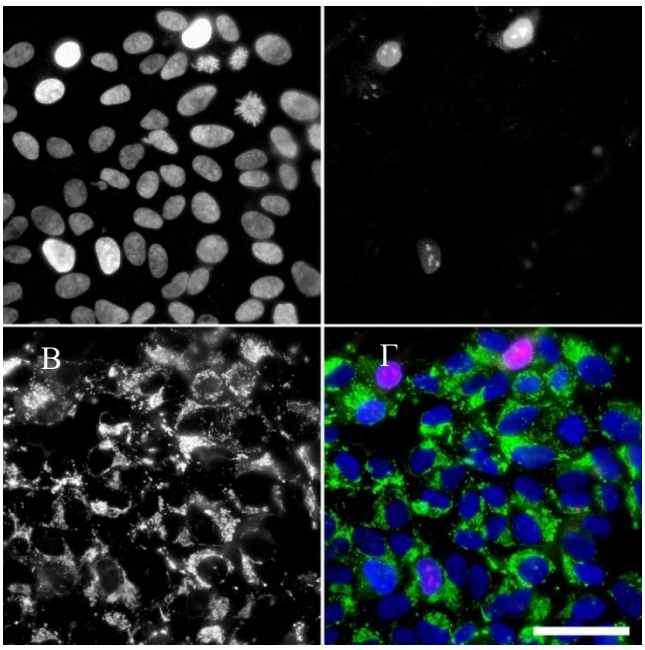


Рис. 1. - Культура клеток на образце состава Ti-22Nb-6Ta. А – флуоресценция Hoe, Б – флуоресценция PI, В – флуоресценция MTDR (митохондрии клеток). Г – наложение каналов. Красные стрелки – клетки с различимыми хромосомами, зеленые стрелки – клетки с нарушенной проницаемостью плазматической мембраны. Шкала – 50 мкМ.

Табл. 1 - Данные о плотности клеток, митотическом индексе и количестве нежизнеспособных клеток.

Состав, ат. %	Клетки/мм^2	SD*	Мертвые клетки, %	SD*	Митотический индекс, %	SD*	Чисто клеток
Ti-22Nb-6Ta	1940	587	3,9	2	1,3	0,5	590
Ti-30Nb-20Ta	1407	1089	12,9	7	0,4	0,6	428
Ti-30Nb-10Ta	1046	416	9,8	6,6	0,2	0,4	318
Ti-25Nb-25Ta	1730	406	9,9	2,6	1,1	1,9	222
Ti-40Nb-10Ta	763	471	22	7,4	0,3	0,1	536
Ti-19,7Nb-5,8Ta	2358	214	4,8	3	0,4	0,4	717
Nb	291	201	31,7	8,5	0	0	83
Ta	1680	765	10,3	38	0,9	0,9	511
Ti	1023	406	14,3	7,4	1,1	0,9	311

* - стандартное отклонение величины в соседней ячейке слева

Автор выражает благодарность за помощь в обсуждении результатов экспериментов д.т.н. А.Г. Колмакову, к.т.н. Севостьянову М.А. и Севостьянову К.В.

Список литературы

1. E.O. Nasakina, S.V. Konushkin, M.I. Baskakova, I.M. Fedyuk, K.V. Sergienko, A.S. Baikin, M.A. Kaplan, M.A. Sevostyanov, A.G. Kolmakov. The Production of a Thin Wire of Ti-Nb-Ta-Zr Shape Memory Alloy for Medical Devices // J Material Sci Eng (Journal of Material Sciences & Engineering) 2018, Volume 7, Issue 1, 430-436 DOI: 10.4172/2169-0022.1000430
2. Жукова Ю.С. Получение и исследование свойств сверхупругих сплавов Ti-Nb-Ta, Ti-Nb-Zr медицинского назначения. М.: МИСиС, 2013. 167 с.
3. Nasakina E.O., Baikin A.S., Sevost'Yanov M.A., Kolmakov A.G., Zabolotnyi V.T., Solntsev K.A. Properties of nanostructured titanium nickelide and composite based on it [Theoretical Foundations of Chemical Engineering], 2014, pp. 477-486.

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНОЙ КЕРАМИКИ МЕДОТОМ НАПРАВЛЕННОЙ ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Котяков А.А.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, e-mail: a.kotyakov@mail.ru

Одной из ключевых задач современной биоинженерии является создание новых материалов для стоматологической и ортопедической имплантологии. Их клиническое применение во многом зависит от модификации поверхности, которая напрямую влияет на остеокондуктивные и остеоиндуктивные свойства самого имплантата. Создание покрытий на основе низкотемпературных фосфатов кальция повышает остеокондуктивность [1], но методы, используемые для нанесения слоя фосфата кальция, такие как электрохимическое осаждение, напыление, плазменное напыление, технология золь-гель осаждения, электрофоретическое осаждение, ионное осаждение, горячее изостатическое прессование и импульсное лазерное спекание [2], проходят в нефизиологических условиях, включая высокие температуры. Повышение температуры препятствует получению низкотемпературных фосфатов кальция. Следовательно, в большинстве случаев не удается получить покрытия из ОКФ и ДКФД.

В работе предложен способ формирования покрытий на основе низкотемпературных фосфатов кальция, которые отличаются от стандартных биомиметических подходов тем, что здесь используется специальный буферный раствор, в котором отсутствуют катионы Ca^{2+}. Источником катионов Ca^{2+} служит сам материал керамической подложки. Буферный раствор частично растворяет поверхностные слои керамического имплантата, и при достижении достаточной концентрации катионов Ca^{2+} на границе раздела раствор−керамика начинает формироваться покрытие, фазовый состав которого сильно зависит от температуры и значений pH. Данное исследование направлено на получение покрытий на основе октакальцийфосфата (ОКФ, $Ca_8H_2(PO_4)_6{\cdot}5H_2O$) из буферных растворов методом направленной перекристаллизации через промежуточную фазу дикальцийфосфата дигидрата (ДКФД, $CaHPO_4{\cdot}2H_2O$).

Автор выражает благодарность за руководство работой к.т.н. Федотову А.Ю.; за помощь в работе сотрудникам лаборатории № 20 ИМЕТ РАН: чл.-корр. РАН Комлеву В.С., чл.-корр. РАН Баринову С.М., к.т.н. Егорову А.А., асп. Смирнову И.В., асп. Зобкову Ю.В., асп. Баранову О.В.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ 18-33-20258 мол_а_вед).

Список литературы

1. M. Wong, J. Eulenberger, R. Schenk, and E. Hunziker, "Effect of surface topology on the osseointegration of implant materials in trabecular bone," *J. Biomed. Mater. Res.*, vol. 29, pp. 1567-75, 1995.
2. J. G. Wolke, K. de Groot, and J. A. Jansen, "Subperiosteal implantation of various RF magnetron sputtered Ca-P coatings in goats," *J. Biomed. Mater. Res.*, vol. 43, pp. 270-6, 1998.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ БИОРЕЗОРБИРУЕМЫЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ МАГНИЙ-ГИДРОКСИАПАТИТ

Крохичева П.А.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, e-mail: polinariakroh@gmail.com

Замены стандартных металлических имплантатов костной ткани на биорезорбируемые является актуальной задачей биоматреиаловедения. Уровень осложнений после использования металлических имплантатов создаёт потребность в новой технологии, главным преимуществом которой является исключение проведения повторной операции. Целью данной работы является получение композита Магний-Гидроксиапатит методами порошковой металлургии. Технологические параметры компактирования должны обеспечить получение дисперсно-упрочненной структуры композита, обладающей механическими свойствами, максимально приближенными к свойствам костной ткани.

Были проведены исследования по получению композита методом стандартной порошковой металлургии и электроимпульсным методом спекания. В результате серий экспериментов, было установлено, что получить композит Mg-ГА можно лишь с помощью метода электроимпульсного спекания. Были проведены механические испытания композита на сжатие, предел прочности составил

286±14 МПа, процент открытой пористости составил 13%. Важным этапом в исследовании биоматериалов на основе фосфатов кальция является изучение свойств биорезорбции т.е. способности растворяться в жидкостях организма, были проведены исследования выделения ионов материала в физиологическом растворе NaCl и в SBF-растворе, концентрацию ионов определяли с помощью метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой, можно сделать вывод, что растворение композита в SBF-растворе и образование на поверхности образца катионов Mg^{2+} может способствовать активному формированию новых структур. С этой целью были проведены исследования способности формировать кальце-фосфатный слой на поверхности композита Mg-ГА. В ходе проведения эксперимента было установлено образование гидроксиапатита на поверхности образца, выдержанного в физиологическом растворе (рис. 2), что свидетельствует о биосовместимости материала композита *in vitro* и способности инициировать пассивное формирование минеральной компоненты твердых тканей.

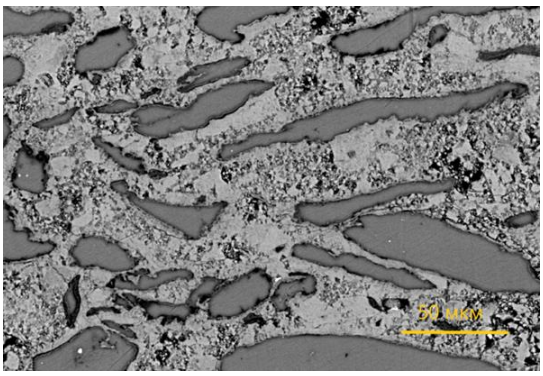


Рис.1- Микроструктура композита Mg-ГА, полученного методом электроимпульсного спекания

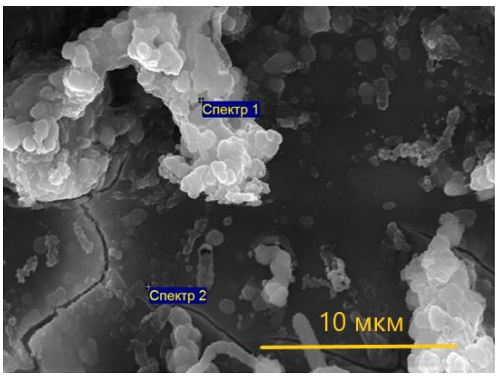


Рис.2- Сферическая структура осаждённых частиц ГА на поверхность композита после выдержки в растворе NaCl

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 18-33-20170.

Автор работы выражает глубокую благодарность чл.-корр. РАН, проф., заслуженному деятелю науки РФ Баринову С.М., чл.-корр. РАН Комлеву В.С., к.т.н Гольдберг М.А., и всем сотрудникам лаборатории ККМ №20 ИМЕТ РАН, а также к.т.н. Ашмарину А.А., к.т.н. Коновалову А.А.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СВЕРХУПРУГОГО СПЛАВА Ti-Zr-Nb, ПОДВЕРГНУТОГО КОМБИНИРОВАННОЙ РОТАЦИОННОЙ КОВКЕ И ПОСЛЕДЕФОРМАЦИОННОМУ ОТЖИГУ

Кудряшова А.А.

Россия, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», kudryashova@misis.ru

Разработка технологий получения заготовок из новых металлических материалов для изготовления ортопедических имплантатов, является важной задачей медицинского металловедения. Одно из необходимых свойств материала для имплантата – биосовместимость. В состав материала для имплантата должны входить исключительно совместимые, не вызывающие отрицательных иммунных реакций организма, компотенты. Для обеспечения наилучшей биомеханической совместимости необходима близость основных механических характеристик к характеристикам костной ткани, в первую очередь, низкий модуль Юнга (40-60 ГПа). Данным требованиям отвечают безникелевые сплавы с памятью формы (СПФ) на основе системы Ti-Zr-Nb; была выбрана одна из наиболее перспективных композиций - Ti-18Zr-14Nb. Для этой композиции экспериментально показано благоприятное сочетание высокого значения кристаллографического ресурса обратимой деформации (около 6%) и сверхупругого поведения при комнатной температуре.

Известно, что при помощи термомеханической обработки (ТМО) возможно эффективно управлять структурой и функциональными свойствами СПФ. В результате сочетания радиально-сдвиговой прокатки (РСП) с ротационной ковкой (РК) и последеформационным отжигом (ПДО) возможно получение прутков с однородной структурой по сечению заготовки, диаметром 3…8 мм,

высокой функциональной усталостной долговечностью и благоприятной кристаллографической текстурой.

К сплаву Ti-18Zr-14Nb (в ат. %) была применена многостадийная ТМО, включающая радиально-сдвиговую прокатку, различные режимы горячей (ГРК) и холодной ротационной ковки (ХРК) и последеформационного отжига.

Структуру сплава изучали методами световой микроскопии (микроскоп *«Versamet-2 Union»*), рентгеноструктурного анализа (дифрактометр *«PANalytical X'pert Pro»*) и просвечивающей электронной микроскопии (электронный микроскоп *«JEOL 2100»*). Для изучения механических свойств были проведены статические испытания на растяжение и функциональные испытания на сверхупругость. Статические испытания на растяжение до разрушения проводили на образцах с длиной рабочей части 50 мм при комнатной температуре на испытательной машине *«MTS MiniBionix 858»*. Функциональные испытания на сверхупругость проводили по схеме: «деформация на 0,5% - разгрузка» с увеличением в каждом последующем цикле на 0,5% до 6%. Для оценки вклада эффекта памяти формы образцы после испытания отогревали в печи при температуре 120 °С.

В результате рентгенографических исследований получены дифрактограммы сплава после ГРК600 и ГРК800, последующей ХРК и ПДО при температурах 500-550 °С. Во всех случаях основной линией является ОЦК β-фаза. В результате холодной ротационной ковки кроме основной β-фазы присутствует малое количество α''-мартенсита. Охлаждение на воздухе после ГРК не приводит к формированию охрупчивающей ω-фазы. Низкотемпературная α-фаза формируется в ходе ПДО при 500 °С. Повышение температуры ПДО приводит к формированию однофазного состояния сплава.

В результате функциональных испытаний на сверхупругость были получены диаграммы деформации-разгрузки. Для количественной оценки сверхупругости по диаграммам деформации, полученным в результате функциональных испытаний, измерены величины обратимой деформации (ε_r) и остаточной пластической деформации (ε_p) в каждом цикле. Почти во всех случаях значение ε_r увеличивается до максимального значения в цикле и затем уменьшается; значение ε_p увеличивается по мере увеличения напряжения.

Также по деформационным кривым определялись следующие величины:

1. ε_{el} – обычная упругая деформация,
2. ε_r^{SE} – сверхупругая деформация,
3. ε_r^{SME} – деформация, восстанавливаемая при нагреве,
4. $\varepsilon_r^{tot} = (\varepsilon_{el} + \varepsilon_r^{SE} + \varepsilon_r^{SME})$ – полная обратимая деформация.

Величины полной обратимой деформации ε_r^{tot}, состоящей из обычной упругой деформации ε_{el}, сверхупругой деформации ε_r^{SE} и деформации, восстанавливаемой при нагреве ε_r^{SME} представлены в таблице 1. После ГРК600+ХРК+ПДО525 и ГРК600+ХРК+ПДО550 величина полной обратимой деформации максимальная, равна ≈ 5%.

Табл 1. - Количественная характеристика эффекта памяти формы

Режим обработки	ε_r^{tot}, %	ε_r, %	ε_{el}, %	ε_r^{SE}, %	ε_r^{SME}, %
ГРК600	4,28	3,60	1,28	2,32	0,68
ГРК600+ХРК+ПДО500	3,12	3,00	1,44	1,56	0,12
ГРК600+ХРК+ПДО525	4,90	4,00	1,28	2,72	0,90
ГРК600+ХРК+ПДО550	4,94	3,68	1,40	2,28	1,26
ГРК800	-	2,45	1,18	1,27	-
ГРК800+ХРК+ ПДО500	-	2,82	1,14	1,68	-
ГРК800+ХРК+ПДО525	4,18	3,32	1,48	1,84	0,86
ГРК800+ХРК+ПДО550	4,04	3,28	1,20	2,08	0,76
ГРК800+ХРК+ПДО600	3,82	3,20	1,50	1,70	0,62
ГРК800+ХРК+ПДО700	3,12	2,76	1,56	1,20	0,36

Автор выражает благодарность д.ф-м.н., проф. Прокошкину С.Д. и к.т.н., с.н.с. Шереметьеву В.А.

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ИСКУССТВЕННЫХ МЫШЦ НА ОСНОВЕ ЭФФЕКТА ПАМЯТИ ФОРМЫ В СВМПЭ

Ларин И.И.

Россия, НИТУ «МИСиС», elijah-larin@yandex.ru

Искусственные мышцы – это класс биомиметических материалов или устройств, которые могут обратимо сокращаться, расширяться или вращаться под воздействием внешних раздражителей, таких как напряжение или температура. В последнее время искусственные мышцы стали популярной темой, как в академической, так и в промышленной областях: были изобретены инновационные приводы, основанные на различных механизмах, и были разработаны передовые материалы с характеристиками, превосходящими естественные мышцы во многих аспектах. На сегодняшний день в качестве приводов и различных исполнительных механизмов часто используются электрические двигатели, пьезоэлектрические приводы, сплавы с эффектом памяти формы. Эти интеллектуальные приводы могут воссоздавать, например, человеческие движения или мимику лица, при этом, каждый из них обладает определенными преимуществами и недостатками.

Реактивные напряжения являются основополагающим свойством, использующимся при создании материала с ЭПФ. Возникновение реактивных напряжений обусловлено удержанием молекулярной релаксации либо морфологических изменений в результате охлаждения полимера при фиксации деформации. В данной работе были получены волокна при различных температурах ориентации с целью определения реактивных напряжений в материале. Волокна подвергались одноосной ориентации при температурах T = 80-120 °C с шагом в 10 °C. При увеличении степени вытяжки увеличиваются реактивные напряжения, понижается энтропия системы вследствие перевода надмолекулярных образований в упорядоченное состояние, ориентационное вытягивание макромолекул. С увеличением температуры ориентации увеличиваются и реактивные напряжения, проявляемые волокном, достигая своих максимальных значений при T=120 °C с последующим падением. Серия экспериментов показала, что для достижения максимального значения реактивных напряжений, наиболее оптимальной температурой ориентации является T=120 °C (Рис.1).

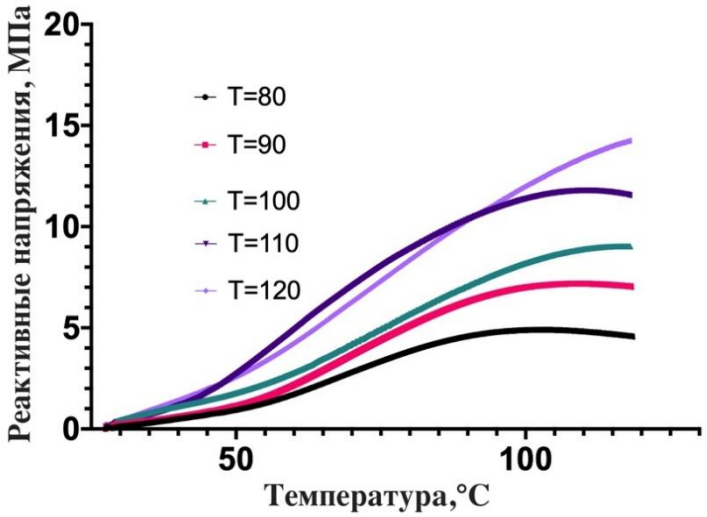


Рис. 1 – Измерение реактивных напряжений в зависимости от температуры

Оценка плотности физических зацеплений в области высокоэластичного плато производилось с целью определения вклада физических узлов макромолекул в ЭПФ при помощи ДМА. Переплетения между макромолекулами являются ограничивающим фактором перехода СВМПЭ в текучее состояние. Плавление можно рассматривать как фазовый переход, в котором упорядоченная структура становится беспорядочной и основной вклад в ЭПФ вносят лишь физические переплететения между макромолекулами. При этом основной вклад в сохранение формы материала вносят запутанности между макромолекулами. Модуль хранения в области высокоэластичного плато составил E’ = 5 МПа. Плотность физических переплетений между макромолекулами составила M_e = 1,56 кг/моль. tgδ = E”/E’ показывает связь между вязкими и упругими свойствами материала. Модуль потерь (E”) пропорционален энергии, которая рассеивается во время нагружения. Модуль хранения (E’) (Рис.2), пропорционален максимальной энергии, запасенной во время цикла нагружения, и является мерой жесткости вязкоупругого материала. Увеличение температуры вызывает увеличение молекулярной подвижности в СВМПЭ, что приводит к увеличению вязкости, что иллюстрируется максимумом в

области α-релаксации, 90 °C. Дальнейшее падение кривой вызвано началом разрушения кристаллической структуры и увеличением упругой компоненты. Минимум кривой в области 135 °C характеризует разрушение кристаллической структуры с максимумом упругих свойств. Последующий рост кривой обусловлен интенсивным проскальзыванием макромолекулярных цепей и, соответственно, падением упругой составляющей. Модуль сохранения энергии имеет заметный наклон в области 135 °C, что связано с пиком плавления материала. Проиллюстрированная ниже область высокоэластичного плато описывает сохранение определенного количества физических запутываний между макромолекулами, которые в свою очередь препятствуют течению материал при отсутствии кристаллической составляющей. Кривая tg δ описывает характерные структурные переходы, происходящие в материале:

α-релаксация – данная область описывает внутреннее трение, происходящее в материале, вследствие теплового движения макромолекул. Начало разрушения кристаллической структуры.

T_m – пик температуры плавления волокон. Полное разрушение кристаллической структуры, сохраняются только физические переплетения между молекулами.

T_p – переход материала в текучее состояние. Энергия тепловых колебаний становится много большей энергии Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий, цепочки интенсивно проскальзывают между собой. Начало деструкции материала.

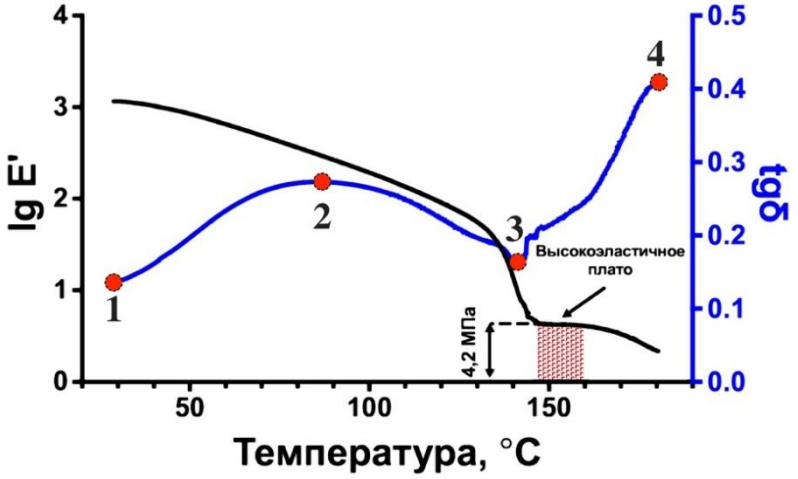


Рис.2 – Изменение tg δ в зависимости от температуры

Исследование финансировалось за счет гранта РФФИ № *18-33-20132* «Проектирование и исследование искусственных мышц, построенных на основе эффекта памяти формы в СВМПЭ»

Автор выражает благодарность научным руководителям Максимкину А.В., Калошкину С.Д. Автор благодарит Чукова Д.И., Задорожного М.Ю. за помощь в проведении динамических механических испытаний.

Список литературы:

1. Lendlein A., Kelch S. Shape-memory polymers // Angewandte Chemie International Edition. – 2002. – Т. 41. – №. 12. – С. 2034-2057.
2. Lendlein A Light-induced shape-memory polymers // Nature. – 2005. – Т. 434. – №. 7035. – С. 879.
3. Kaloshkin S. Shape memory behavior of ultra-high molecular weight polyethylene // MRS Online Proceedings Library Archive. – 2012. – Т. 1403.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ АЛЬГИНАТА И МАГНИЙ-ЗАМЕЩЁННЫХ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ

Лобжанидзе П.В.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, e-mail: paulik_1596@mail.ru

Восстановление функциональных способностей костного скелета, утраченных в связи с болезнью (остеопороз, остеосаркомой, остеомиелит и др.), полученной травмой или возрастом остается актуальной задачей [1]. При нынешнем развитии наук о материалах и медицины возможно исключить часть ключевых проблем реконструкции костной ткани. Смысл инженерии костной ткани заключён в создании материала импланта, свойства которых будут удовлетворять особым требованиям, таким как: не токсичности, биосовместимости, биоактивности и остеокондуктивности. Эти характеристики играют решающую роль в качестве костных имплантов, наполнителя костной ткани и материала для покрытий. Ранее [2-5] были проведены разработки и исследования структуры, и свойств биокерамических материалов на основе фосфатов кальция, которым отдают предпочтение большее предпочтение из-за сродства по химическому составу с естественной костной тканью, при этом, не вызывая негативных реакций со стороны организма и являясь биоактивным в отношении слияния с тканью кости. Однако применение таких материалов предполагает обширное хирургическое вмешательство. С этой точки зрения перспективными материалами являются гидрогели. Они обладают ключевыми достоинствами, такими как: инъекционная форма введения, регулируемое время гелирования, заполнение дефекта любой формы и возможность введения лекарственных препаратов. Исходя из этого *целью работы* стала разработка и исследования гидрогелей на основе альгината натрия с добавлением частиц магний-замещённого трикальцийфосфата.

В ходе анализа литературных источников установлено, что особый интерес в области тканевой инженерии представляют композиционные гидрогели, основанные на методе внутреннего гелирования *in situ* [4]. Однако проблема таких материалов заключается в быстром сшивании, поэтому важной задачей является создание материалов с контролируемым временем гелеобразования. Также актуально создание керамических материалов на основе фосфатов кальция, допированных различными ионами, с целью предания им уникальных свойств. В работе изучено влияние введения катионов магния на фазовый состав и структуру трикальцийфосфата. Для разработки композиционных гидрогелей был использован магний-замещённый трикальцийфосфат. Получены и исследованы устойчивые композиционные гидрогели в системе альгинат-глутаминовая кислота-трикальцийфосфат.

Автор выражает глубокую благодарность за руководство работой чл.-корр. РАН Комлеву В.С., чл.-корр. РАН Баринову С.М.; за помощь в работе сотрудникам лаборатории 20 ИМЕТ РАН; к.т.н. Федотову А.Ю., к.т.н. Егорову А.А., к.т.н. Тетериной А.Ю., асп. Баринову О.В., Смирнову И.В., асп. Зобкову Ю.В.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 18-29-11081 мк «От биоактивной керамики до персонализированных генно-инженерных конструкций».

Список литературы:

1. Баринов С.М., Комлев В.С. Биокерамика на основе фосфатов кальция. // М.: Наука. 2014. Т. 2. С. 16–62.
2. Щипунов Ю.А., Конева Е.Л., Постнова И.В. Гомогенные альгинатные гели: фазовое поведение и реологические свойства. // Высокомолекулярные соединения. 2002. Т. 44. № 7. С. 1201–1211.
3. Фадеева И.В., Шворнева Л.И., Баринов С.М., Орловский В.П. Синтез и структура магний содержащих гидроксиапатитов // Неорган. материаллы. 2003. Т. 39. № 9. С. 1102–1105.
4. Das D., Bang S., Zhang S., Noh I. Bioactive Molecules Release and Cellular Responses of Alginate-Tricalcium Phosphate Particles Hybrid Gel. Nanomaterials. 2017. V. 7. P. 389.
5. V.S. Komlev, N.S. Sergeeva, A.Yu. Fedotov, I.K. Sviridova, V.A. Kirsanova, S.A. Akhmedova, A.Yu. Teterina, Yu.V. Zobkov, E.A. Kuvshinova, Ya.D. Shanskiy, S.M. Barinov. Investigation of physicochemical and biological properties of composite matrices in a alginate-calcium phosphate system intended for use in prototyping technologies during replacement of bone // Inorganic Materials: Applied Research, 2016, Vol.7, No. 4, pp. 630–634.

БИОДЕГРАДАЦИЯ И БИОСОВМЕСТИМОСТЬ МАГНИЕВОГО СПЛАВА WE43, УПРОЧНЕННОГО МУЛЬТИОСЕВОЙ ДЕФОРМАЦИЕЙ

Мартыненко Н.С.

Россия, ИМЕТ РАН, НИТУ «МИСиС», nataliasmartynenko@gmail.com

В настоящее время в медицине в качестве материалов для создания ортопедических имплантатов и изделий для сердечно-сосудистой хирургии используют неразлагаемые в среде человеческого тела сталь и титан. Однако они имеют один весомый недостаток – потребность в повторной операции для удаления отслужившей конструкции. Кроме того, механические свойства этих материалов значительно превышают свойства кортикальной кости, что может вызывать неравномерное ремоделирование костной ткани. Поэтому в настоящее время медики и материаловеды озаботились созданием нового поколения имплантатов, которые были бы схожи по своим механическим характеристикам с костной тканью, а также разлагались в организме в процессе заживления травмы. Перспективными кандидатами для создания таких изделий являются магниевые сплавы [1–3], которые обладают хорошей биосовместимостью и удовлетворительными механическими свойствами. Одним из наиболее популярных медицинских магниевых сплавов является сплав WE43 системы Mg-Y-Nd-Zr. Однако существует потребность в его упрочнении, предпочтительно, без ухудшения коррозионной стойкости сплава. Поэтому цель данной работы заключалась в исследовании влияния мультиосевой деформации на биодеградацию и биосовместимость сплава WE43. Для этого отожженный сплав WE43 (Mg-3,56%Y-2,20%Nd-0,47%Zr, масс.%) был подвергнут мультиосевой деформации (МОД) с постепенным понижением температуры с 450 до 300 °С (шаг 25 °С) и увеличением числа циклов до 28 (суммарная степень деформации равна 17,5).

Исследование влияние МОД на микроструктуру сплава показало, что деформация приводит к сильному измельчению зерна, при котором средний размер уменьшает с ~65 мкм в исходном состоянии до 0,93 ± 0,29 мкм. Кроме того, после МОД в структуре также отмечено формирование частиц фазы $Mg_{41}Nd_5$ со средним размером 0,34 ± 0,21 мкм. При этом измельчение зерна и повышенная активность базисных и призматических плоскостей скольжения привела к росту прочностных и пластических характеристик сплава. Так в исходном состоянии условный предел текучести сплава составлял 161 МПа, предел прочности – 234 МПа, а удлинение – 9%. После МОД они возросли до 210 МПа, 300 МПа и 17,2%, соответственно. Кроме того, МОД привела к росту предела усталости сплава с 90 до 165 МПа.

Наряду с прочностными и пластическими характеристиками был проведен анализ коррозионной стойкости сплава до и после деформации. При этом исследования проводились методами *in vitro* (инкубация в сыворотке крови крупного рогатого скота в стерильных условиях при 37 °С) и *in vivo* (имплантация в мышей линии Balb/c) в течение 6 недель (рисунок 1).

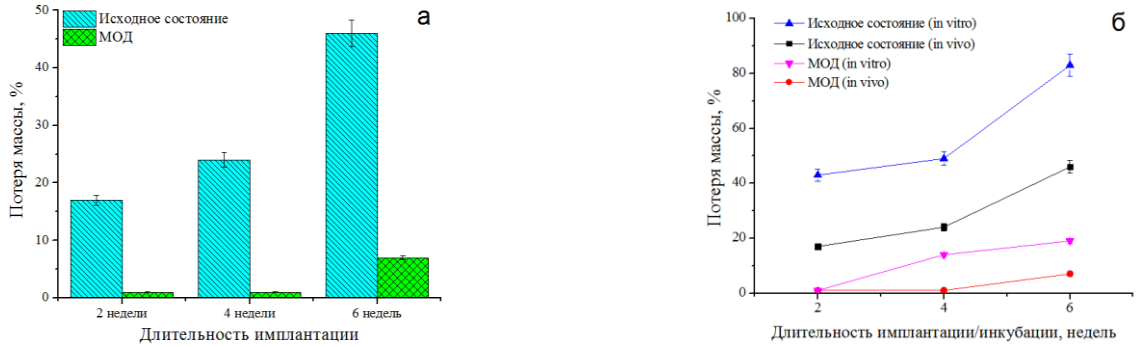


Рис. 1 – Скорость биодеградации, исследованная *in vivo* (а), а также сравнение скорости биодеградации *in vitro* и *in vivo* (б) сплава WE43 до и после МОД

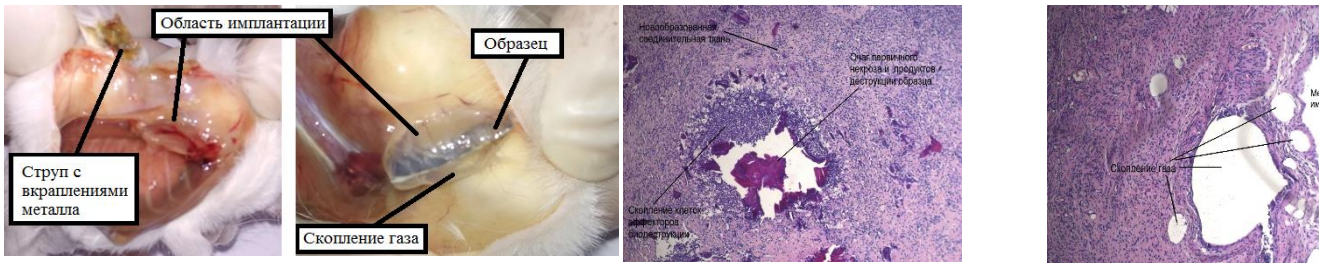
Проведенные исследования показали, что биодеградация *in vivo* сплава в исходном состоянии протекала значительно быстрее по сравнению со сплавом после мультиосевой деформации (рисунок 1 а). Потеря целостности пластин из исходного сплава была зафиксирована уже через 2 недели после начала эксперимента. При этом деградация сплава в исходном состоянии протекала с выделением значительного объема газа, о чем свидетельствует его накопление в тканях окружающих образцы. Процесс же биодеградации слава в ультрамелкозерном (УМЗ) состоянии протекал значительно медленнее. Начало разрушения, сопровождаемое накоплением газа в тканях и краевой эрозией образцов, наблюдалось только через четыре недели после имплантации. В дальнейшем описанный эффект прогрессировал. Тем не менее, к концу наблюдения изменения со стороны образцов сплава после МОД были минимальны – их форма была полностью сохранена, целостность не потеряна, изменился только цвет поверхности пластин. При этом через 6 недель после начала инкубации потеря

массы сплава в исходном состоянии составила 46% от начальной массы, в то время как сплав после МОД потерял только 7%.

Параллельно с исследованиями *in vivo* проводилось исследования биодеградации аналогичных образцов в условиях *in vitro* (рисунок 1 б). Представленные данные демонстрируют значительное ускорение деградации образцов сплава *in vitro* по сравнению с *in vivo*, как для исходного, так и для деформированного сплава. В условиях *in vitro* сплав в исходном состоянии уже через 2 недели потерял практически половину своей изначальной массы, что в условиях *in vivo* наблюдалось только на 6 недели имплантации. К концу эксперимента потеря массы исходного сплава составила порядка 83%. В то же время для сплава после МОД в условиях *in vitro* хоть и наблюдается ускорение деградации относительно условий *in vivo*, но все скорость деградации значительно ниже по сравнению с исходным состоянием сплава. Скорость деградации *in vitro* составляет 1, 14 и 19% для 2, 4 и 6 недель инкубации, соответственно.

Для медицинских материалов одной из важнейших характеристик является биосовместимость с живыми тканями. В данном случае проводилось исследование биосовместимости в условиях *in vitro* и *in vivo*. Исследование биосовместимости *in vitro* показало, что сформировавшаяся после МОД УМЗ структура приводит к замедлению гемолиза эритроцитов, повышению жизнеспособность лейкоцитов в присутствии образцов сплава и улучшению пролиферации мультипотентных мезенхимальных стромальных клеток (ММСК), по-видимому, за счет снижения скорости деградации и, соответственно, замедления газообразования.

В случае же исследований *in vivo* имплантация образцов сплава в обоих состояниях (исходном и после МОД) приводит к скоплению газов в межтканевом пространстве и формированию некротических масс в контактной области на начальном этапе имплантации. Однако через достаточно короткий срок очаги скопления газа исчезает, некротические массы прорастают новообразованной соединительной тканью, то есть в области имплантации наблюдается развитие интенсивных восстановительных процессов (рисунок 2). Кроме того, стоит отметить, что негативные эффекты были более выражены для сплава в исходном состоянии.



(а) (б) (в)

Рис. 2 – Результаты аутопсии мышей (а) и гистологическое исследование тканей в области контакта с образцами сплава в исходном состоянии (б) и после МОД (в) через 6 недель имплантации

Имплантация сплава в обоих изученных состояниях не оказывает токсического и аллергического эффекта на внутренние органы подопытных животных.

Автор выражает глубокую благодарность за руководство работой д.т.н. Добаткину С.В., и всему коллективу лаборатории Гибридных наноструктурных материалов №18.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (Грант №17-13-01488).

Список литературы:

1. X. Li, X. Liu, S. Wu et al. Design of magnesium alloys with controllable degradation for biomedical implants: From bulk to surface // Acta Biomater., 45(2016), 2 – 30.
2. A. Atrens, M. Liu, N.I.Z. Abidin. Corrosion mechanism applicable to biodegradable magnesium implants // Mater. Sci. Eng. B, 176(2011), 1609 – 1636.
3. Y. Chen, Z. Xu, C. Smith et al. Recent advances on the development of magnesium alloys for biodegradable implants // Acta Biomater., 10(2014), 4561 – 4573.

ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ ОБРАЗЦОВ СПЛАВА TiNbTaZr

Михайлова А.В.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской Академии наук

Развитие новых материалов для медицины шло во все времена развития человека [1-5]. Дифференциальная сканирующая калориметрия – это метод, применяемый для определения: температур при которых наблюдаются фазовые переходы, окислительной стабильности сплавов в различных средах и прочего. Данный метод основан на непрерывной регистрации разности теплового потока от образца и эталона или к образцу и эталону как функции температуры или времени, а также изменении массы образца при нагревании в соответствии с заданной программой в требуемой среде.

Метод дифференциальной сканирующей калориметрии основан на измерении теплоты различных процессов в образце: химических реакций, фазовых переходов, переходов агрегатного состояния и измерении изменения массы. В данном методе теплоту определяют через тепловой поток – производную теплоты повремени. Фиксируются так называемые кривые нагревания (или охлаждения) исследуемого образца, т.е. изменение температуры последнего во времени. В случае какого-либо фазового превращения первого рода в образце происходит выделение или поглощение теплоты и на кривой измерения появляются площадка или изломы.

Обычный термический анализ обладает недостаточной чувствительность. В случае незначительного теплового эффекта на единицу массы или при небольшом объеме по по отношению к исследуемому образцу превращающейся фазы перегибы на термических кривых, соответствующих превращению, становятся едва заметными, на уровне погрешности, и такие превращения могут быть не обнаружены. Гораздо большей чувствительностью обладают дифференциальные методы, в основе которых лежит метод сравнения температур между измеряемым образцом и так называемым эталоном - термически стабильным материалом без фазовых переходов, с температурой плавления больше максимальной температуры, до которой проводится исследование.

Проведенные исследования данным методом были осуществлены на оборудовании фирмы Netzsch модели STA-409PC. Данное оборудование позволяет проводить исследования в диапазоне температур от 30 до 1400 °С, при этом точность измерения температуры не превышает 0,5 °С. При этом производится измерение массы образца с точностью до 2мкг. Имеется возможность применения в качестве среды как воздуха, так и инертных газов.

Несмотря на универсальность и многогранность метода, требуется проведение дополнительных исследований иными методами, так как метод дифференциальной сканирующей калориметрии дает определить лишь наличие фазового перехода при определенной температуре без учета природы перехода. Интерпретировать получаемые данные однозначно довольно сложно, однако полученная информация о температурах фазовых переходов, полученная методом, позволяет выбрать температуры, используемые при дальнейших исследованиях на иных методах, таких как спектрометрия, РФА и прочих.

В работе были проведены исследования образцов TiNbTaZr при температурах от 400 до 900 °С, так как ожидаются фазовые переходы в данном диапазоне, в среде аргона. На каждый состав было по 3 образца. Нагрев проводился со скоростью 10 °С в минуту. Масса образцов по 50 мг.

По полученным данным можно сделать вывод, что в каждом составе имеется в исследуемом диапазоне температур два фазовых перехода: первый начинается при температуре немногим ниже 600 °С, второй – около 700 °С. Температуры фазовых переходов отличаются у каждого сплава незначительно.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении экспериментов и обсуждения полученных результатов к.т.н. М.А. Севостьянову и чл.-корр. РАН Колмакову А.Г.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России (идентификатор субсидии RFMEFI60417X0196).

Список литературы

1. Марчук М. С., Мутылина И. Н. Биосовместимые материалы, применяемые для изготовления стентов (обзор) // Вологдинские чтения, 2010. С. 67-69

2. Федотов А.Ю., Севостьянов М.А., Сергиенко К.В., Тетерина А.Ю., Цванг Ф.М., Егоров А.А., Комлев В.С., Колмаков А.Г., Баринов С.М. Пленки на основе хитозана с лекарственными препаратами // Материаловедение. 2014. № 2. С. 15-18.
3. Sevost'yanov M.A., Nasakina E.O., Baikin A.S., Sergienko K.V., Konushkin S.V., Kaplan M.A., Seregin A.V., Leonov A.V., Kolmakov A.G., Simakov S.V., Kozlov V.A., Bunkin N.F., Shkirin A.V., Gudkov S.V. Biocompatibility of new materials based on nano-structured nitinol with titanium and tantalum composite surface layers: experimental analysis in vitro and in vivo // Journal of Materials Science: Materials in Medicine. 2018. Т. 29. № 3. С. 33.
4. Nasakina E.O., Baikin A.S., Sergiyenko K.V., Leonov A.V., Kaplan M.A., Seryogin A.V., Konushkin S.V., Sevostyanov M.A., Kolmakov A.G., Simakov S.V., Myasnikova N.V. Formation and investigation of composite material silver–nitinol for medical purposes // Inorganic Materials: Applied Research. 2017. Т. 8. № 1. С. 112-117.
5. Алымов М.И., Колмаков А.Г. Нанотехнологии и наноматериалы: история, перспективы развития, терминология и классификация // Технология металлов. 2007. №1. С.49-55.

КИНЕТИКА ДЕГРАДАЦИИ ОКТАКАЛЬЦИЙ ФОСФАТА В ФИЗИОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ

Михеева П.В.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова, e-mail: mikheevap7@gmail.com

В современном мире все большее внимание начинают уделять разработке синтетических биосовместимых материалов для замены поврежденных тканей и органов, которые будут иметь тот же состав и свойства, что и биогенные, а также будут безопасны для пересадки и способны ускорять восстановление пациентов [1]. Одной из областей исследования данной проблемы является инженерия костной ткани. Развитие направления создания биоматериалов выводит в настоящее время на первый план так называемый регенерационный подход, в котором акцент делается не на замещение дефекта имплантатом с подходящими механическими характеристиками, а на быструю биодеградацию материала и замену его формируемой самим организмом костной тканью [2]. Таким образом, на первое место у таких материалов выходят их биологические и физико-химические свойства, которые существенно зависят от способа их получения.

Для заполнения костных дефектов в научном сообществе изучаются многие виды материалов. Материалам на основе фосфатов кальция, которые характеризуются биологической совместимостью, проявляют хорошую соединительную активность с костной тканью и способствуют формированию ткани *de novo*, уделяется в последние годы значительное внимание. Одним из наиболее перспективных на данный момент фосфатов кальция является прекурсор биологического гидроксиапатита (ГА) - октакальций фосфат (ОКФ), отличающийся скоростью резорбции, близкой к образованию новой костной ткани в организме [3]. В связи с этим, существует необходимость изучения поведения данного материала в физиологических средах.

В данной работе проведено исследование кинетики деградации гранул октакальций фосфата в буферных растворах, моделирующих межклеточную жидкость организма. Гранулы октакальциевого фосфата, полученные химической трансформацией высокотемпературных фаз фосфатов кальция, исследовали методами дифференциально-термического анализа, рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии и инфракрасной спектроскопии.

Установлены взаимосвязанные закономерности изменения микроструктуры, состава и свойств исследуемого материала от концентрации буферных растворов, их ионного состава и времени выдержки. Показана возможность управления характеристиками материала, с использованием буферных систем. Выявлены закономерности влияния pH растворов на растворимость и переосаждение поверхностного слоя гранул ОКФ.

Автор выражает благодарность за руководство работой чл.-корр. РАН Комлеву В.С., чл.-корр. РАН С.М. Баринову; за помощь в работе сотрудникам лаборатории № 20 ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН: к.т.н. Федотову А.Ю., к.т.н. Егорову А.А., м.н.с. Смирнову И.В., асп. Зобкову Ю.В., асп. Баранову О.В.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований - грант РФФИ 18-33-00955 мол_а «Инженерия поверхности минерал - полимерных конструкций для высокоэффективной инфильтрации остеогенных факторов».

Список литературы:
1. Komlev V.S., Barinov S.M., Fedotov A.Y., Teterina A.Y., Gurin A.N., Bozo I.I., Deev R.V., Zorin V.L., Eremin I.I., Khromova N.V., Kopnin P.B., Rybko V.A., Kuvshinova E.A., Sergeeva N.S., Mamonov V.E. Bioceramics composed of octacalcium phosphate demonstrate enhanced biological behavior // ACS Applied Materials & Interfaces. - 2014. - Т. 6. - № 19. - С. 16610-16620.
2. Kundu J., Pati F., Shim J.-H., Cho D.-W. Rapid prototyping technology for bone regeneration // Principles and Applications. Sawston, Cambridge: Woodhead Publ. – 2014. – P. 254–84.
3. Vladimir S Komlev, Vladimir K. Popov, Anton V. Mironov, Alexander Yurevich Fedotov, A.Yu. Teterina, Igor V. Smirnov, Ilya Y Bozo, Vera A Rybko, Roman V. Deev. 3D Printing of Octacalcium Phosphate Bone Substitutes // Frontiers in Bioengineering and Biotechnology. - 2015. - Vol.40. -P. 712-713.

ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВА Ti-Nb-Ta-Zr

Морозова Я.А.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской Академии наук

Изготовление медицинских изделий [1-4] из материала с эффектом памяти формы Ti-Nb-Ta-Zr с заданным комплексом физико-механических свойств позволяет существенно улучшить «щадящий» режим эндоваскулярных операций, увеличить срок службы устанавливаемых медицинских изделий (Кава-фильтров) и повысить их биосовместимость с человеческим организмом. В данной работе проведены исследования влияния термической обработки образцов на статические свойства.

Исследование прочности сплава Ti-Nb-Ta-Zr при растяжении проводили на универсальной испытательной машине INSTRON 3382 со скоростью растяжения 1 мм/мин. Начальную расчетную длину измеряли с погрешностью ±0,1 мм. Начальный диаметр измеряли с погрешностью ±0,001 мм. Образец закрепляли в захватах испытательной машины так, чтобы крайние отметки, ограничивающие расчетную длину, отстояли от захватов машины на расстоянии не менее двух диаметров испытуемого образца. Захваты обеспечивали отсутствие проскальзывания образца при испытании. Испытание проволоки с определением относительного удлинения, предела текучести и временного сопротивления проводился по методикам ГОСТ 1497-84. Обработка результатов испытаний при определении характеристик механических свойств проводился в соответствии с ГОСТ 1497-84 с помощью программного обеспечения INSTRON Bluehill 2.0.

На одну экспериментальную точку испытывали по 3-7 образцов. Определялись значения условного предела текучести $\sigma_{0,2}$, предела прочности $\sigma_в$ и модуль Юнга δ.

Была выявлена зависимость термической обработки на механические свойства сплавов для разных вариаций сплава Ti-Nb-Ta-Zr.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении экспериментов и обсуждении полученных результатов чл.-корр. РАН А.Г. Колмакову и к.т.н. Севостьянову М.А.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России (идентификатор субсидии RFMEFI60417X0196).

Список литературы
1. Заболотный В.Т., Белоусов О.К., Палий Н.А., Гончаренко Б.А., Армадерова Е.А., Севостьянов М.А. Материаловедческие аспекты получения, обработки и свойств никелида титана для применения в эндоваскулярной хирургии // Металлы, 2011. №3. С.47-59.
2. Федотов А.Ю., Севостьянов М.А., Сергиенко К.В., Тетерина А.Ю., Цванг Ф.М., Егоров А.А., Комлев В.С., Колмаков А.Г., Баринов С.М. Пленки на основе хитозана с лекарственными препаратами // Материаловедение. 2014. № 2. С. 15-18.
3. Sevost'yanov M.A., Nasakina E.O., Baikin A.S., Sergienko K.V., Konushkin S.V., Kaplan M.A., Seregin A.V., Leonov A.V., Kolmakov A.G., Simakov S.V., Kozlov V.A., Bunkin N.F., Shkirin A.V., Gudkov S.V. Biocompatibility of new materials based on nano-structured nitinol with titanium and tantalum composite surface layers: experimental analysis in vitro and in vivo // Journal of Materials Science: Materials in Medicine. 2018. Т. 29. № 3. С. 33.
4. Марчук М. С., Мутылина И. Н. Биосовместимые материалы, применяемые для изготовления стентов (обзор) // Вологдинские чтения, 2010. С. 67-69

ГИДРОКСИАПАТИТЫ, ДОПИРОВАННЫЕ ИОНАМИ МЕДИ И ЦЕРИЯ

Никитина Ю.О.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, e-mail: nyo.94@yandex.ru

Разработка и исследование люминесцентных веществ биомедицинского назначения является перспективным в настоящее время. Люминофоры применяются для визуализации органов и тканей при диагностике и лечении в оптическом биоимиджинге, а также для лечения онкологических заболеваний в фотодинамической терапии [1]. В качестве флуорофоров используют флюоресцирующие белки и квантовые точки [2, 3]. Эти вещества имеют ряд недостатков. Небольшое количество флуоресцентные белки не позволяет использовать их для в широкой области спектра; немаловажным является и высокая стоимость работ с ними [2, 4]. Квантовые точки обладают токсичностью, что затрудняет их применение в диагностике и исследованиях *in vitro* и *in vivo* [3, 5]. Решением этих проблем может стать применение нетоксичного по отношению к биообъекту материала, обладающего биосовместимостью, биологической активностью и люминесцентными свойствами.

Гидроксиапатит (ГА) является аналогом по фазовому и химическому составу минерального компонента костной ткани человека, обладает биоактивностью и биосовместимостью и применяется в качестве имплантатов для замещения костных дефектов при хирургическом лечении болезней и травм в ортопедии, нейро- и челюстно-лицевой хирургии, стоматологии, офтальмологии [6-11]. Повысить биологическую активность ГА возможно путем снижения размера составляющих материал кристаллов [12]. Введение в структуру изоморфно-замещающего иона повышает дефектность структуры основной фазы, размер частиц уменьшается, поскольку создаются решёточные искажения вследствие различия в радиусах атомов допанта и матрицы. Кристаллическая структура гидроксиапатита позволяет проводить широкий спектр ионных замен. Модификация структуры посредством изоморфного замещения позволяет изменять уже существующие свойства материала, а также придавать ему новые свойства, например антибактериальные и люминесцентные. Изучены замещения ионов кальция на ионы Ag^{+}, Zn^{2+}, Cu^{2+} в кальцийфосфатных материалах, проявляющие антибактериальные свойства [13, 14]. Известно, что ионы из ряда редкоземельных элементов обладают флуоресценцией и применяются при флуоресцентной визуализации [15-17]. Таким образом разработка биоактивных кальцийфосфатных материалов, обладающих комплексом антибактериальных и оптических свойств, представляет большой интерес для области создания имплантатов для инженирии костной ткани, для лечения онкологических заболеваний с возможностью применения в оптическом биоимиджинге. Настоящая работа направлена на получение и исследование порошков гидроксиапатитов с совместным замещением ионов кальция на ионы меди и церия, с целью придания материалу антибактериальных и люминесцентных свойств.

В работе были синтезированы порошки медь-замещенные гидроксиапатиты (Cu-ГА), церий-замещенные гидроксиапатиты (Ce-ГА) и медь-церий-замещенные гидроксиапатиты (Cu-Ce-ГА) классическим методом водного осаждения из растворов нитрата кальция и гидрофосфата аммония. В качестве источника Cu^{2+} использовали раствор нитрата меди, Ce^{3+} - раствор нитрата церия (3+), pH среды поддерживали на уровне 11 ± 0,5 и срок старения осадка составил 24 ч. Расчет количества вводимых компонентов проводили согласно таблицы 1.

Табл. 1. - Расчетное соотношение исходных компонентов

Состав	Кол-во Cu^{2+}, мол. %	Кол-во Ce^{3+}, мол. %	(Ca+Cu+Ce)/P
Cu-ГА	5	0	1,67
Ce-ГА	0	0,1	1,67
Cu-Ce-ГА	5	0,1	1,67

Методом рентгенофазового анализа (РФА) были исследованы фазовый состав, параметры кристаллической решетки и ОКР проб, термообработанных при температурах 1200 и 1300 ºС. Методом ИК-спектроскопии определяли наличие характерных функциональных групп. Удельную поверхность порошков после синтеза измеряли методом низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ). Количество меди и церия в порошках определяли с помощью энергодисперсионным микроанализом (ЭДА). Изменение массы и тепловые эффекты при непрерывном нагревании до 1400 ºС изучали методами дифференциального термического анализа (ДТА) и дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК).

Согласно данным РФА, ИК и ДТА, все порошки, термообработанные при температуре 1200 ºС, имеют кристаллическую структуру ГА без других примисей. Повышение температуры термообработки до 1300 ºС не приводит к термическому разложению ГА и образованию побочных фаз.

Таким образом, в работе методом осаждения из растворов нитрата кальция, гидрофосфата аммония, нитрата меди (2+) и нитрата церия (3+) при pH=11±0,5 были получены порошки гидроксиапатитов, содержащие ионы меди и церия как отдельно, так и совместно. Полученные материалы сохраняют фазовую стабильность до 1300 ºС, введение меди и церия в количестве 5 и 0,1 мол. % соответственно, не влияет на стехиометрический состав материала.

Автор выражает благодарность за руководство работой д.т.н., чл.-корр., РАН Комлеву В.С., чл.-корр., РАН Баринову С.М., к.т.н. Петраковой Н.В.

Список литературы:

1. Ceverini L., Camarda G., Michelini E., et al. Multicolor bioluminescence boosts malaria research: quantitative dual-color assay and single-cellimaging in Plasmodium falciparum parasites // Anal. Chem. 2014. Vol. 86. No. 17. P. 8814-8821.
2. Chudakov D.M., Matz M.V., Lukyanov S., Lukyanov K.A. Fluorescent proteins and their applications in imaging living and tissues // Physiol. Rev. 2010. Vol. 90. No. 3. P. 1103-1163.
3. Витухновский А.Г., Ващенко А.А., Лебедев В.С. Механизм передачи электронного возбуждения в органических светоизлучающих устройствах на основе полупроводниковых квантовых точек // Физика и техника полупроводников. 2013. Том. 47. Вып. 7. С. 962-969.
4. Yao Z., Zhang B.S., Prescher J.A. Advances in bioluminescence imaging new probes from old recipes // Curr. Opin. Chem. Biol. 2018. Vol. 45. P. 148-156.
5. Liu L., Peng Q., Li Y. Preparation of CdSe quantum dots with full color emission based on a room temperature injection technique // Inorg. Chem. 2008. Vol. 47. No. 11. P. 5022-5028.
6. Саркисов П.Д., Михайленко Н.Ю. Биоактивные неорганические материалы для костного эндопротезирования // Техника и технология силикатов. 1994. Т. 1. № 2.С. 5-11.
7. Баринов С.М., Комлев В.С. Подходы к созданию пористых материалов на основе фосфатов кальция, предназначенных для регенерации костной ткани // Неорганические материалы. 2016. Т. 52 № 4 С. 383-391.
8. Hench L.L. Bioceramics: from concept to clinic // J. Am. Ceram. Soc. 1991. Vol.74. P. 1487-1510.
9. Doremus R.H. Review: bioceramics // J. Mater. Sci.: Mater. Eng. 1992. Vol. 27. P. 285-297.
10. Саркисов П.Д., Михайленко Н.Ю. Биоактивные неорганические материалы для костного эндопротезирования // Техника и технология силикатов. 1994. Т. 1. № 2.С. 5-11.
11. Vallet-Regi M. Ceramic for medical application // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2001. P. 97-108.
12. Liu H., Webster T.J. Nanomedicine for implants: A review of studies and necessary experimental tools // Biomaterials. 2007 Vol. 28 P. 354-369.
13. Фадеева И.В., Гафуров М.Р. Филиппов Я.Ю., и др. Медь-замещенные трикальцийфосфаты // Доклады Академии наук. 2016. Т. 471. № 6. С. 682-685.
14. Хлусов И.А., Карпова М.Р. Муштоватова Л.С., и др. Цинк- или медьсодержащие кальцийфосфатные покрытия тормозят in vitro рост патогенной микрофлоры // В сборнике: Новые технологии создания и применения биокерамики в восстановительной медицине материалы IV международной научно-практической конференции. Национальный исследовательский Томский политехнический университет. 2016. С. 94-97.
15. Chen F., Huang P., Zhu Y.-J. et al. Multifunctional Eu3+/Gd3+ dual-doped calcium phosphate vesicle-like nanospheres for sustained drug release and imaging // Biomaterials. 2012. Vol. 33. P. 6447-6455.
16. Victor S.P., Paul W., Vineeth V.M. et al. Neodymium doped hydroxyapatite theranostic nanoplatforms for colon specific drug delivery applications // Colloids Surf., B. 2016. Vol. 145. P. 539-547.
17. Окрушко Е.Н., Семинько В.В., Максимчук П.О. и др. Низкотемпературная спектроскопия оптических центров в церий-иттриевых ($Ce_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$) и церий-циркониевых ($Ce_{1-x}Zr_xO_2$) оксидах // Физика низких температур. 2017. Т. 43. № 5. С. 795-801.

СИНТЕЗ ГРАНУЛЬНЫХ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ЛЕЧЕНИЯ ГИПЕРХОЛЕСТЕРИНЕМИИ

Осипенко А.А.

Россия, Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, e-mail: osipeno4kalexa@mail.ru

Создание и исследование свойств сорбентов для селективной сорбции холестерина (ХС) является актуальной междисциплинарной задачей химии и физической химии полимеров, а также медицинского материаловедения. Накопление ХС в организме и его уровень в крови человека более 6 ммоль/л способствует развитию атеросклероза, который является одной из основных причин заболеваемости и смертности в развитых странах. Для решения задачи селективной сорбции ХС из крови или плазмы крови очень перспективна разработка методов получения молекулярно импринтированных полимеров (полимеров, имитирующих природные рецепторы). Такие полимеры синтезируются в присутствии целевой биологически активной молекулы и обладают «молекулярной памятью» о ней.

С целью создания новых гемосорбентов для эфферентной терапии семейной гиперхолестеринемии разработан метод синтеза гранульных гибридных органо-неорганических полимеров типа «оболочка-ядро» в эмульсиях Пикеринга с применением стабилизированных поливинилпирролидоном (ПВП) наночастиц Se в качестве эмульгатора [1].

В последнее время интерес к эмульсиям Пикеринга значительно возрос, так как они открывают новые возможности для стабилизации эмульсий и представляются перспективными для широкого практического применения, в том числе для создания нанокомпозитных сорбционных материалов с поверхностно сорбирующим слоем [2,3].

При синтезе гемосорбентов композитные наночастицы Se/ПВП выполняли роль «ядра», на котором была осуществлена сополимеризации 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) с диметакрилатом этиленгликоля (ДМЭГ), формирующих поверхностно сорбирующий слой – «оболочку». Синтез гибридных гранул ГЭМА-ДМЭГ@Se/ПВП в эмульсиях Пикеринга схематически представлен на рис. 1. Первый этап – формирование простой эмульсии Пикернига при введении в водный коллоидный раствор Se/ПВП смеси сомономеров. Масляная фаза в виде сомономеров ГЭМА и ДМЭГ распределялась в водной среде на поверхности нанокомплексов Se/ПВП. Стабилизация фаз осуществлялась при распределении Se/ПВП также на границе раздела фаз. Прерывание синтеза на стадии простой эмульсии Пикеринга приводила к синтезу сорбентов в виде мелкодисперсного плохо смачиваемого порошка, непригодного для использования в гемосорбционных процессах. Для улучшения свойств сорбентов синтез осуществляли в сложных эмульсиях. Для этого в простую эмульсию вводили гидрофобную жидкость (масляную среду) в момент, когда реакция сополимеризации ГЭМА с ДМЭГ в водных каплях уже была инициирована. Схематически показано, что диспергирование водных капель в масляной среде происходит также при стабилизации избытком нанокомплексов Se/ПВП.

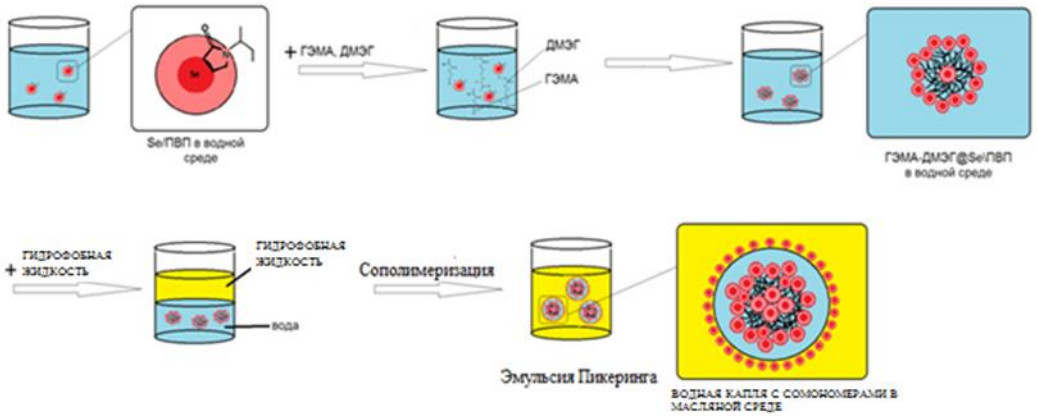


Рис. 1. - Схематическое представление синтеза гибридных сорбентов ГЭМА-ДМЭГ@Se/ПВП в эмульсии Пикеринга.

Эмульгирующая способность нанокомплексов Se/ПВП была исследована в различных масляных средах в зависимости от концентрации Se (CSe) в комплексе, и установлено влияние на физико-

химические свойства синтезированных сорбентов. Методом динамического светорассеяния показано, что распределение по размерам нанокомплексов было унимодальным, при этом величина их эффективного гидродинамического радиуса (Rh) уменьшалась при понижении концентрации Se (рис. 2). Максимальную агрегативную стабильность нанокомплексы проявляли при CSe ≤ 0.01 масс. %, поэтому они были использованы в качестве эмульгаторов в эмульсиях Пикернига. С понижением концентрации Se эмульгирующая способность нанокомплексов повышалась (табл. 1). При варьировании концентрации Se в зависимости от степени гидрофобности масляной среды сорбенты формировались либо в виде гранул, либо в виде полимерного латекса. Так, при CSe = 0,001 масс. % гранулы формировались во всех использованных средах, а повышение гидрофобности среды способствовало укрупнению гранул и понижению выхода сорбента по массе. При CSe = 0,005 масс. % гранулы формировались только в среде бутанола и деканола, а в льняном масле формировался латекс. Укрупнение гранул и понижение выхода сорбента по массе также наблюдалось в более гидрофобной среде. При CSe = 0,01 масс. % гранулы формировались только в среде бутанола, а в остальных случаях формировался латекс. Наблюдалось также значительное влияние условий синтеза на значения коэффициентов набухания (Кн), насыпной (ρи) и истинной (ρи) плотностей, а также пористости (ε) сорбентов. Однако выход продукта синтеза в среде бутанола был выше, чем при синтезе в других гидрофобных средах. Максимальную агрегативную стабильность нанокомплексы проявляли при CSe ≤ 0,01 масс. %.

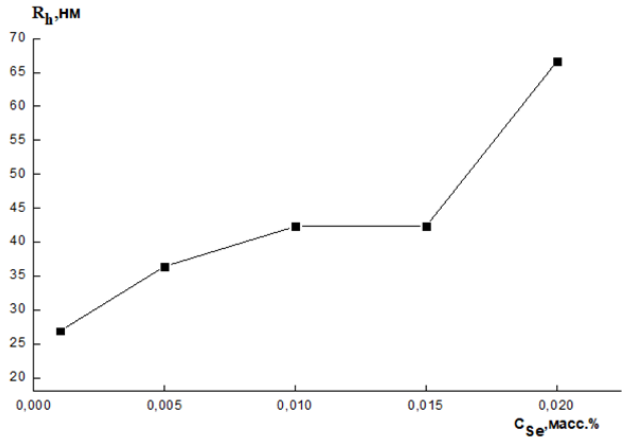


Рис. 2. - Зависимость эффективного гидродинамическго радиуса (Rh, нм) нанокомплексов Se/ПВП от концентрации Se (CSe, масс.%). СПВП = 0.1 масс. %.

Выражаю благодарность научному руководителю Писареву Олегу Александровичу (заведующий лабораторией полимерных наносистем и биотехнологических продуктов ИВС РАН, к.х.н.);

Список литературы:

1. Dkhil M., Zrieq R., Al-Quraishy S., Abdel Moneim A.E. Selenium Nanoparticles Attenuate Oxidative Stress and Testicular Damage in Streptozotocin-Induced Diabetic Rats // Molecules, 2016, vol. 21, № 11, p. 1517-1530.

2. Polyakova I., Borovikova L., Osipenko A., Vlasova E., Volchek B., Pisarev O. Surface molecularly imprinted organic-inorganic polymers having affinity sites for cholesterol // Reactive and Functional Polymers, 2016, vol. 109, p. 88–98.

3. Полякова И.В., Боровикова Л.Н., Киппер А.И., Писарев О.А. Синтез в сложных эмульсиях органо-неорганических амфифильных сорбентов со специфичным сродством к глюкозе // Журнал прикладной химии, 2017, том 90, № 6, с. 746-755.

ИЗУЧЕНИЕ РЕЗОРБЦИИ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИОКСИБУТИРАТА И ЖЕЛАТИНА

Панкина А.П.

ФГБУ «Национальный медицинский исследовательский центр трансплантологии и искусственных органов им. акад. В.И.Шумакова» Минздрава России, г. Москва, amagniya@yandex.ru

Одним из существенных недостатков матриксов из полиоксибутирата и его сополимеров в клеточно- и тканеинженерных конструкциях является низкая скорость их резорбции в организме (2-3 года) [1], что препятствует процессам замещения резорбируемого матрикса нативной тканью. Одним из распространенных способов уменьшения времени резорбции является введение в объем полимера гидрофильных веществ как синтетического, так и природного происхождения [2]. С этой точки зрения, наибольший интерес представляет денатурированная форма коллагена желатин, который, помимо гидрофилизации матрикса, способствует повышению адгезии и пролиферации клеток [3], что крайне важно для функциональной эффективности биоинженерных имплантатов. Однако существенным недостатком инкорпорированного в гидрофобный материал желатина является быстрое время его вымывания биологическими средами, что ограничивает срок функционирования такого композитного матрикса (менее 1 месяца) в условиях живого организма [4].

В целях повышения механических свойств и устойчивости к резорбции, композитные матриксы, одним из компонентов которых является желатин, могут быть стабилизированы различными методами, приводящими к образованию интра- и интермолекулярных ковалентных связей между функциональными группами, например, амино ($–NH_2$) и/или карбоксильными (–COOH). Увеличение биостабильности медицинских изделий/материалов, содержащих белки и их производные, достигается, в основном, сшивкой глутаровым альдегидом (ГА) [5, 6].

В данной работе было изучено влияние введения желатина на скорость резорбции матриксов из биорезорбирумого сополимера природного происхождения – полиоксибирутирата-ко-валерата (П(ОБ-ОВ)). Для исследования образцы пористых матриксов в виде трубок (ПМТ) получали методом электроспиннинга (NANON-01, «МЕСС СО», Япония) из 10%-х растворов П(ОБ-ОВ) и желатина в гексафторизопропаноле (все Sigma-Aldrich, США), смешанных в соотношении: 2:1, 1:1 и 1:2. Биорезорбцию образцов исследовали в фосфатно-солевом буферном растворе (pH=7.4) в течение 26 недель при температурах 37ºС и 70°С. Стабилизацию структуры матриксов проводили парами 25% раствора глутарового альдегида (ГА) в течение 48 ч.

Обнаружено, что при 37ºС резорбция образцов ПМТ из П(ОБ-ОВ) и композиции П(ОБ-ОВ) с желатином в любых соотношениях не происходит (время наблюдения 26 недель). Потеря массы ПМТ из чистого П(ОБ-ОВ) при 70°С носит линейный характер со скоростью резорбции 0,76% ± 0,5 в неделю (экстраполируемое время полной резорбции – 3 года). Введение желатина в соотношении П(ОБ-ОВ):желатин = 2:1, 1:1 и 1:2 сопровождается увеличением скорости резорбции до 2,5%±1; 4,5%±0,5 и 5,7%±0,5 в неделю, соответственно (Рис. 1). Кроме того, в образцах с содержанием желатина (П(ОБ-ОВ) : желатин = 1:1 и 1:2) в первые сутки контакта наблюдается быстрая потеря массы (16% ± 2 и 39% ± 2, соответственно), что свидетельствует о вымывании желатина в буфер. При обработке образцов ПМТ составов П(ОБ-ОВ) : желатин = 1:1 и 1:2 парами ГА потерю массы образцов при 70˚С в первые сутки эксперимента на наблюдали, что свидетельствует об отсутствии в биополимерной композиции несвязанного желатина, а скорость резорбции составляла 2.2%±0,7 и 3.4%±0,7 в неделю, соответственно (Рис. 2). Оценочное время полной резорбции композитного матрикса в физиологических условиях составляет 8-12 месяцев, что достаточно для замещения его тканями в организме в процессе репаративной регенерации.

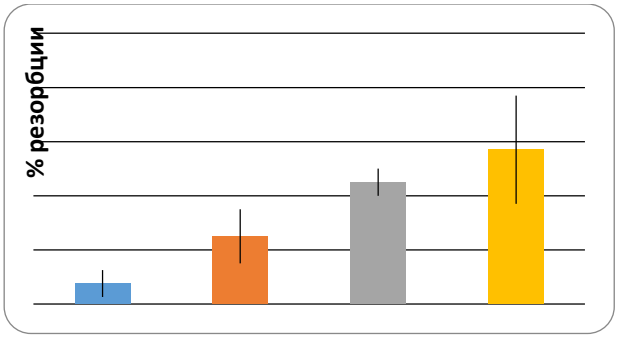


Рис.1. - Влияние введения гидрофильного агента (желатина) на резорбцию 3D-матриксов на основе полиоксибутирата.

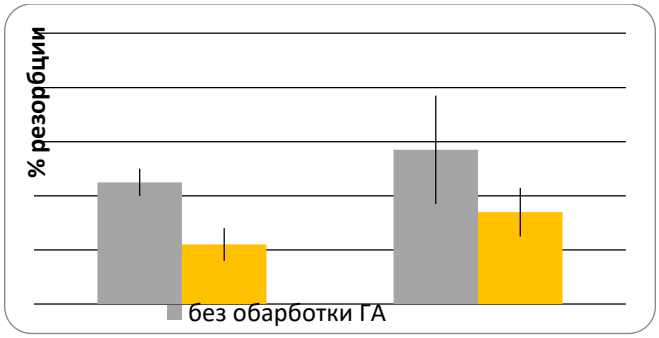


Рис. 2. - Влияние обработки в парах ГА на резорбцию 3D-матриксов на основе полиоксибутирата и желатина.

Таким образом, разработана технология получения пористых композитных матриксов на основе П(ОБ-ОВ) и желатина с прогнозируемым временем биорезорбции в интервале 8-12 месяцев. Матриксы

с высоким относительным содержанием желатина нуждаются в дополнительной стабилизации в парах ГА.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю д.б.н., в.н.с Немецу Е.А., а также заведующему отдела, д.б.н., проф. Севастьянову В.И. за помощь в проведении экспериментов и обсуждении результатов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РФФИ № *18-29-06012* «Сверхкритический диоксид углерода как инструмент повышения биосовместимых и функциональных свойств биополимерных и тканеспецифических матриксов для клеточно- и тканеинженерных конструкций».

Список литературы:

1. Волова Т.Г., Севастьянов В.И., Шишацкая Е.И. Полиоксиалканоаты (ПОА) – биоразрушаемые полимеры для медицины. Издательство СО РАН, Новосибирск, 2003, Глава 5, 6. с. 186-244.
2. Thottappillil N., Nair P.D. Scaffolds in vascular regeneration: current status // Vasc. Health Risk Manag., 2015, vol. 11, p. 79–91.
3. Chen F.-M., Liu X. Advancing biomaterials of human origin for tissue engineering // Prog. Polym. Sci., 2016, № 53, p. 86–168.
4. Goissis G, Suzigan S, Parreira DR. Preparation and characterization of collagen-elastin matrices from blood vessels intended as small diameter vascular grafts. Artif. Organs. 2000; 24: 217-223.
5. Slusarewicz P, Zhu K, Hedman T. Kinetic characterization and comparison of various protein crosslinking reagents for matrix modification. J. Mater. Sci. Mater. Med. 2010; 21: 1175–1181.
6. Parenteau-Bareil R, Gauvin R, Berthod F. Collagen-based biomaterials for tissue engineering applications. Materials. 2010; 3:1863–87.

ВЛИЯНИЕ РН НА ФЕРМЕНТАТИВНУЮ АКТИВНОСТЬ ХИМОТРИПСИНА, ИММОБИЛИЗОВАННОГО НА НАНОЧАСТИЦАХ СЕРЕБРА

Плющенко А.В.

Россия, Институт высокомолекулярных соединений РАН, anutta999@mail.ru

Нередко физико-химические условия, в которых используются ферменты в медицине и в различных биотехнологических процессах, являются неоптимальными для их функционирования, что приводит к значительному снижению их ферментативной активности. В связи с этим, разработка новых методов иммобилизации ферментов, способствующих сохранению активности фермента при неоптимальных условиях среды, относится к одной из важнейших задач современной биотехнологии. Большое внимание в настоящее время уделяется исследованиям, связанным с разработкой методов иммобилизации ферментов на неорганических наночастицах (НЧ). Этот подход во многих случаях приводит к увеличению ферментативной активности иммобилизованного фермента в сравнении с нативным [1, 2]. Кроме того, использование для иммобилизации ферментов НЧ, обладающих собственной биологической активностью, позволяет создавать полифункциональные органо-неорганические нанокомплексы, в которых каждая составляющая обеспечивает различную биологическую активность [3]. НЧ серебра (Ag) представляют значительный интерес благодаря своим антибактериальным, а также уникальным физическим и электрическим свойствам [4, 5]. Нанокомплексы на основе химотрипсина (ХТ) и НЧ Ag, сочетающие в себе протеолитические и бактерицидные свойства, способны стать основой полифункциональных лекарственных препаратов для лечения ран, ожогов и других воспалительных процессов [3].

Цель работы – изучение влияния размерных свойств нанокомплексов, включающих ХТ и НЧ Ag на протеолитическую активность иммобилизованного ХТ.

Иммобилизация ХТ на НЧ Ag осуществлялась путем введения фермента в реакцию (1) восстановления азотнокислого серебра ($AgNO_3$) боргидридом натрия ($NaBH_4$) с образованием коллоидного Ag в водной среде при атмосферном давлении, температуре T = 4˚C и 24-х кратном (относительно эквимолярного) избытке $NaBH_4$:

$$AgNO_3 + NaBH_4 + H_2O = Ag + NaNO_3 + B(OH)_3 + H_2 \qquad (1)$$

При иммобилизации ХТ одновременно выполнял функцию стабилизатора НЧ Ag в растворе. Величины концентраций Ag и ХТ составляли 0.1 мг/мл и 2 мг/мл, соответственно. ХТ добавляли в

реакционную среду как одновременно с другими реагентами (метод иммобилизации I, Ag-XT-I), так и через 1 час после начала реакции синтеза (метод иммобилизации II, Ag-XT-II).

Размеры нанокомплексов Ag-XT-I, определенные методом просвечивающей электронной микроскопии находились в диапазоне от 2 до 5 нм [6]. Для получения более крупных стабилизированных НЧ XT добавляли в реакционную среду через 1 час после начала реакции синтеза (Ag-XT-II). Методом ПЭМ было показано, что диаметр НЧ Ag, полученных таким образом, изменялся от ~ 2 до ~ 40 нм, а его среднее значение составляло ~ 8 нм.

Известно, что нативный XT, оптимальными условиями функционирования которого является среда с pH ~8.0, быстро теряет свою активность при pH ниже 7.0 и выше 9.0. В связи с этим были проведены исследования протеолитической активности нанокомплексов XT с НЧ Ag при значениях pH, равных 6.0, 8.0 и 11.0.

В таблице представлены значения удельных протеолитических активностей для нативного XT и нанокомплексов Ag-XT-I и Ag-XT-II при pH 6.0, 8.0 и 11.0. Как видно из табл., при pH 8.0 наибольшую активность проявлял нативный XT (3.45 Ед.×мг-1), превышая удельную активность нанокомплексов Ag-XT-I и Ag-XT-II на ~17 и ~21%, соответственно. Однако, при pH 6.0 и 11.0 наибольшей активностью обладал нанокомплекс Ag-XT-II. Так, его удельная активность превышала соответствующую величину для XT и нанокомплекса Ag-XT-I при pH 6.0 на ~17% и ~25%, соответственно, а при pH 11.0 – на ~33% и ~41%, соответственно.

Табл. 1. – Влияние pH на удельную протеолитическую активность нативного XT и нанокомплексов Ag-XT

Образец	$A_{удел.}$, Ед.×мг$^{-1}$		
	pH 6.0	pH 8.0	pH 11.0
XT	2.40	3.45	1.62
Ag-XT-I	2.22	2.87	1.43
Ag-XT-II	2.87	2.73	2.42

Однако, величины удельной активности фермента, определяемые на начальном этапе реакции в условиях избытка субстрата, не описывают целостную картину исследуемых процессов. В связи с этим была изучена кинетика накопления продукта ферментативной реакции для нативного и иммобилизованных ферментов (рис.1 а, б, в).

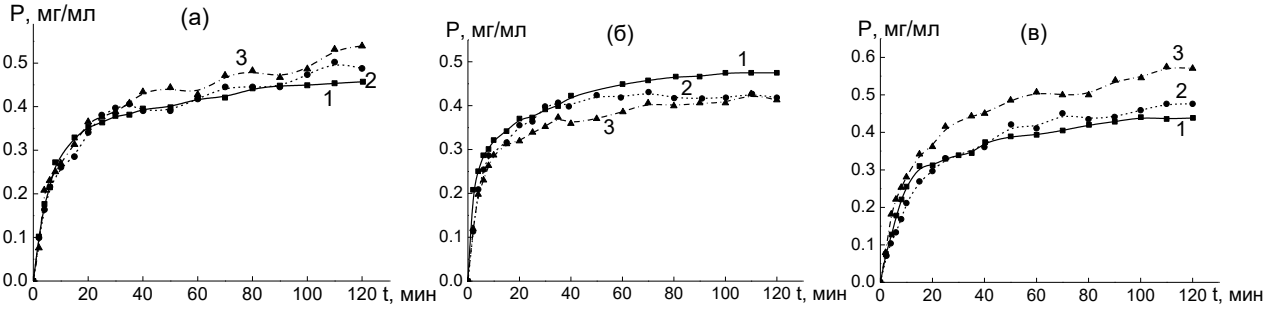


Рис.1. – Влияние способа синтеза нанокомплексов Ag-XT на кинетику накопления продукта ферментативной реакции для нанокомплексов Ag-XT (в сравнении с нативным XT) при pH 6.0 (а), pH 8.0 (б) и pH 11.0 (в): 1 – XT; 2 – Ag-XT-I; 3 – Ag-XT-II

При pH 8.0 конечное содержание продукта реакции гидролиза субстрата при использовании нативного фермента превышало эту величину для нанокомплексов на ~13% вне зависимости от метода синтеза. Следовательно, иммобилизация XT на НЧ Ag приводила к незначительному снижению его ферментативной активности при pH 8.0 (рис. 2). При этом максимальное количество продукта реакции наблюдалось после ~30 мин гидролиза нанокомплексом Ag-XT-I, и после ~70 мин – нанокомплексом Ag-XT-II (рис. 1б). Таким образом, при pH 8.0 реакция гидролиза при иммобилизации XT на НЧ Ag меньшего размера (Ag-XT-I) протекала быстрее, чем при иммобилизации XT на более крупных НЧ (Ag-XT-II).

При pH 6.0 и pH 11.0 наблюдалось повышение конечного содержания продукта реакции гидролиза при использовании нанокомплексов в сравнении с нативным ХТ (рис. 2). При этом наибольшую протеолитическую активность проявлял нанокомплекс Ag-XT-II. Так, конечное содержание продукта реакции для нанокомплекса Ag-XT-II превышало это значение при pH 6.0 для нативного ХТ на ~15%, для нанокомплекса Ag-XT-I на ~10%, а при pH 11.0 – для нативного ХТ на ~23%, для нанокомплекса Ag-XT I на ~17%.

Эффект повышения протеолитической активности ХТ, иммобилизованного на НЧ по сравнению с нативным ХТ в щелочной среде наблюдался нами и при иммобилизации ХТ на НЧ селена [2].

Таким образом, иммобилизация ХТ на НЧ Ag приводила к повышению его протеолитической активности в кислой и сильно щелочной средах, т.е. в неоптимальных условиях для функционирования нативного фермента. При этом наибольшую активность в этих условиях проявлял нанокомплекс Ag-XT-II, т.е увеличение размеров НЧ приводило к повышению активности фермента.

Выражаю благодарность своему научному руководителю к.х.н., проф. Писареву О.А. и научному консультанту Боровиковой Л.Н. за советы при планировании исследования и рекомендации по представлению работы.

Список литературы:

1. Arsalan, A. Enzymes and nanoparticles: Modulation of enzymatic activity via nanoparticles / A. Arsalan, H. Younus // Int. J. Biol. Macromol. – 2018. – V. 118, Pt B. – P. 1833-1847.
2. Плющенко А.В. Протеолитическая активность химотрипсина, иммобилизованного на наночастицах селена / А.В. Плющенко, Л.Н. Боровикова, О.А. Писарев // Прикладная биохимия и микробиология. – 2018. – Т. 54. – №4. – С. 362-365.
3. Иммобилизация химотрипсина на наночастицах серебра / О.А. Писарев [и др.] // Изв. АН. Сер. хим. – 2016. – № 3. – С. 790-793.
4. Применение наночастиц серебра в спектрофотометрии / Е.А. Терентьева [и др.] // Журн. аналит. химии. – 2017. – Т. 72. – № 11. – С. 978–999.
5. Bhosale M.A. Silver nanoparticles: Synthesis, characterization and their application as a sustainable catalyst for organic transformations / M.A. Bhosale, B.M. Bhanage // Curr. Org. Chem. – 2015. – Т. 19. – № 8. – С. 708-727.
6. Поверхностный плазмонный резонанс и агрегативная стабильность комплексов наночастиц серебра с химотрипсином / А.В. Плющенко [и др.] // Оптика и спектроскопия. – 2018. – Т. 125. – №2. – С. 234-239.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРИСТОЙ БИОСОВМЕСТИМОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Пономарева М.А.

Россия, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), mariaponomareva0702@gmail.com

В реконструктивной ортопедической хирургии аутогенные и аллогенные имплантаты являются наиболее востребованными, позволяя достичь наилучших результатов при восстановлении утерянной костной ткани [1]. Однако, высокая вероятность отторжения и аллергических реакций, ряд специфических противопоказаний и необходимость длительной реабилитации не позволяет использовать такие имплантаты для широкого круга пациентов. Таким образом, актуальной проблемой является создание синтетических биосовместимых материалов, удовлетворяющих следующим требованиям [2]: отсутствие коррозии и нежелательных химических реакций с тканями и межтканевыми жидкостями, а также реакций со стороны иммунной системы организма; механические характеристики биокерамики должны быть близкими к значениям для кости, т.к. различие в упругости может привести к утрате имплантата вследствие резорбции находящегося с ним в контакте костного вещества; для быстрого прорастания костной ткани в имплантат необходимо наличие в последнем сквозных пор размером 100–150 мкм.

Целью данной работы является разработка пористого керамического материала на основе t-ZrO_2 для эндопротезирования и изучение его механических свойств.

Методом совместного осаждения гидроксидов были получены ксерогели и порошки в системе $ZrO_2(Y_2O_3)$-Al_2O_3 [3, 4]. В качестве порообразующих добавок были выбраны доступные и безопасные

карбонат аммония ($(NH_4)_2CO_3$), гидроксид алюминия ($Al(OH)_3$) и гидроксиапатит (ГАП, $(Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2)$). Порообразователи добавляли в заданном соотношении в полученные порошки и смешивали в планетарной мельнице для гомогенизации шихты. Образцы формовали методом изостатического холодного прессования и спекали при 1300 °С (2 ч, на воздухе).

Резонансным методом акустического контроля частоты собственных колебаний было установлено, что образцы № 3 и 4, содержащие в составе ГАП, имеют модуль упругости (модуль Юнга) > 90 ГПа, что значительно превышает данный показатель для других исследуемых образцов. Кроме того, установлено, что образец № 4 обладает наибольшей открытой пористостью (47 %).

Табл.1. - Характеристики пористых образцов

№ п/п	Состав образцов	Открытая пористость $P_{отк.}$, %	Кажущаяся плотность $\rho_{каж.}$, г/см^3	Закрытая пористость $P_{закр.}$, %	Модуль Юнга E, ГПа
1	[$(ZrO_2(Y_2O_3)$-Al_2O_3]+ 15 мас. % $Al(OH)_3$+ 20 мас.% $(NH_4)_2CO_3$	33,01	3,238	0,13	53
2	[$(ZrO_2(Y_2O_3)$-Al_2O_3]+ 10 мас.% $Al(OH)_3$+ 30 мас.% $(NH_4)_2CO_3$	38,80	2,814	0,12	81
3	[$(ZrO_2(Y_2O_3)$-Al_2O_3]+ 10 мас.% ГАП + 10 мас.% $(NH_4)_2CO_3$	32,62	2,902	0,13	102
4	[$(ZrO_2(Y_2O_3)$-Al_2O_3]+ 10 мас.% ГАП + 30 мас.% $(NH_4)_2CO_3$	47,70	2,541	0,1	94

Таким образом, установлено, что введение гидроксиапатита способствует увеличению пористости керамики, а также позволяет улучшить ее прочностные характеристики.

Автор выражает благодарность Ковалько Н.Ю., Долгину А.С., Хамовой Т.В. Мякину С.В., Калининой М.В., Шиловой О.А.

Список литературы:

1. Путляев В.И. и др. Перспективные материалы. 2019. №5. С. 28-40.
2. Путляев В.И. Соросовский образовательный журнал. 2004. Т. 8. № 1. С. 44-50.
3. Ковалько Н.Ю. и др. Физика и химия стекла. 2018. Т. 44. № 6. С. 627-633.

ГЕТЕРОСТРУКТУРНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ Fe_3O_4-Au ДЛЯ МАГНИТНОЙ ГИПЕРТЕРМИИ

Попова М.М.

Россия, НИТУ «МИСиС», m.popova@edu.misis.ru

Многофункциональные гибридные наночастицы (НЧ), состоящие из двух или более объектов с различными функциональными свойствами, представляют большой исследовательский интерес в различных областях науки. Особо привлекательны гетероструктурные НЧ Au-Fe_3O_4, состоящие из НЧ золота и магнетита и сочетающие их свойства. Такие наночастицы нашли широкое применение в биотехнологии и медицине для диагностики и терапии онкологических заболеваний в магнитной гипертермии, адресной доставке лекарств и МРТ-диагностике [1]. НЧ, сочетающие в себе несколько функциональных возможностей, могут действовать синергически, улучшая свойства (например, способность к выделению тепла и каталитическую активность) или выступая в качестве контрастных агентов для томографии [2].

Гетероструктурные НЧ с ядром золота и несколькими зародышами магнетита (в англоязычной литературе именуемые “nanoflowers” или “flower-like nanoparticles”) особо интересны благодаря своей морфологии. Все гетероструктурные НЧ Au-Fe_3O_4 формируются путём эпитаксиального роста магнетита на НЧ золота, их взаимная ориентация в пространстве такова, что кристаллографические плоскости (111) магнетита параллельны плоскостям (111) золота. Таким образом, при образовании на НЧ золота нескольких зародышей магнетита, они оказываются ориентированы в пространстве

определенным образом [2]. Такие НЧ проявляют коллективные магнитные свойства, что делает их перспективными для использования при магнитной гипертермии в высокочастотном переменном магнитном поле [3].

В данной работе были синтезированы гетероструктурные наночастицы Au-Fe_3O_4 типа “nanoflowers” путем термического разложения $Fe(CO)_5$ в высококипящем полярном растворителе в присутствии наночастиц золота. Физические свойства полученных НЧ исследовали методами просвечивающей электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа, магнитометрии с помощью вибромагнетометра и термогравиметрического анализа. Для перевода НЧ из органической фазы в водную, частицы были покрыты биосовместимым блок-сополимером Pluronic F127.

Исследование тепловыделительных свойств при магнитной гипертермии проводили с помощью генератора высокочастотного переменного магнитного поля TOR UltraHT. Для этого по кривым нагрева образца рассчитывали его удельную мощность потерь SLP (specific loss power). Полученные значения SLP НЧ Au-Fe_3O_4 типа “nanoflowers” превышают значения гантелевидных НЧ Au-Fe_3O_4 и НЧ магнетита такого же размера. Кроме того, исследованные в работе НЧ позволяют проводить нагрев до температур 41-43°C, используя меньшие концентрации НЧ, по сравнению с коммерчески доступными и применяемыми в клинике частицами для магнитной гипертермии Nanotherm™.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю Абакумову М.А., а также Наленч Ю.А., Щетинину И.В., Савченко А.Г., Мажуге А.Г.

Список источников:

1. Q. A. Pankhurst et al. Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine // Journal of Physics D: Applied Physics, Volume 36, Number 13

2. Elvira Fantechi, Alejandro G. Roca et al. Seeded Growth Synthesis of Au–Fe3O4 Heterostructured Nanocrystals: Rational Design and Mechanistic Insights // Chemistry of Materials 2017 29 (9), 4022-4035

3. Blanco-Andujar C. et al. Design of iron oxide-based nanoparticles for MRI and magnetic hyperthermia // Nanomedicine (Lond). 2016 Jul;11(14):1889-910.

ВЫСОКОПОРИСТЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТА

Радькова Е.А.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, e-mail: katerina.schvarts@yandex.ru

За последние 30-40 лет положительной тенденцией в медицине стало использование биокерамических материалов для замены костной и зубной ткани, их реконструкции и лечения. Потребности отечественного здравоохранения в костных имплантатах достигают 200 тыс. ед. в год; при этом, согласно общемировому прогнозу, к 2020 г, не менее 70 млн чел. Ежегодно будут использовать острую необходимость в подобных материалах. Проблемой является восстановление нарушенных функций отдельных органов, частей скелета и всего опорно-двигательного аппарата и обеспечение последующей комфортной жизни пациента в дальнейшем.

Новые медицинские технологии восстановления поврежденных костных тканей основаны на применении высокопористых матриксов, поры которых обеспечивают пространство для формирования новой костной ткани, биологических потоков и неоваскуляризации [1]. Материал матрикса должен удовлетворять определенным требованиям по биосовместимости с организмом; содержанию, размеру и взаимосвязанности пор; кинетике биологической деградации и по механическим свойствам. Биосовместимые керамические материалы, обычно включающие фосфаты кальция, начинают вытеснять использование металлических имплантатов. Из-за высокой совместимости биокерамика стала одними из наиболее широко используемых материалов в ортопедии.

Оптимальным по биологическим характеристикам материалом матрикса является керамика на основе фосфатов кальция, близких по фазовому составу к естественной костной ткани. Особое внимание следует уделять структуре материала. Матриксы должны обладать взаимосвязанной пористостью с размером пор от 100 мкм до 1 мм и каналами между порами 10 до 100 мкм для прорастания костной ткани, сосудов и нервных окончаний в имплантат [2].

В работе предложен метод получения высокопористых керамических матриксов на основе трикальцийфосфата (ТКФ), который сочетает в себе вспенивание и сублимационную сушку.

Вспенивание создает крупные поры округлой формы, а сублимационная сушка обеспечивает взаимосвязь пор. Шликер из полимера и ТКФ помещали в форму и подвергали вакуумированию, при этом в шликере начинают образовываться пузырьки, вспенивая суспензию, а при достижении вакуума до значений $6*10^{-5}$ Па вода моментально кристаллизуется, фиксируя структуру. После материал подвергали термической обработкой для удаления органической составляющей и спекания керамической части.

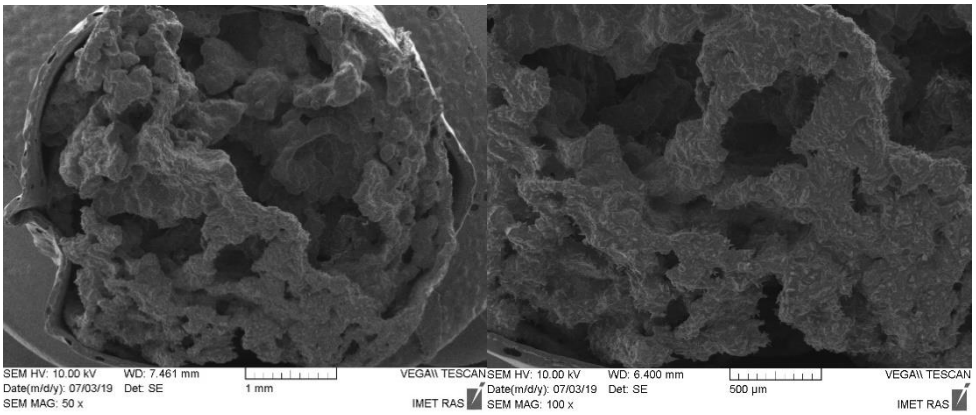


Рис. 1. - Микроструктура матрикса

В результате проведенной работы были разработаны основы технологии высокопористых композиционных материалов с керамическим каркасом на основе ТКФ. Было выявлено влияние концентрации шликера, соотношение полимер/фосфат, величина вакуума, температура процесса на пористость, размер и распределение пор, механические свойства матрикса (рис.1). Полученные матриксы обладают взаимосвязанной пористой структурой и прочностью до при сжатии 2 МПа.

Работа выполнена при частичной поддержке проекта РФФИ № 18-33-20258 и Государственного задания № 007-00129-18-00.

Автор выражает глубокую благодарность за руководство работой чл.-корр., РАН В.С. Комлеву и С.М. Баринову; а также за помощь в работе всем сотрудникам лаборатории ККМ №20 ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН.

Список литературы:

1. Hutchmacher D.W., Schantz J.T., Lam C.X.F., et al. //J. Tissue Eng. and Regener. Med. 2007. p. 245–260.
2. Федотов А.Ю. Высокопористая кальцийфосфатная биокерамика, упрочнённая пропиткой хитозаном, *Доклады Академии наук, 2011, том 439, № 4, с. 496–498*

БИОРЕЗОРБИРУЕМЫЕ ТРЁХМЕРНЫЕ МИНЕРАЛ - ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ДЕФЕКТОВ КОСТНОЙ ТКАНИ

Савельева А.И.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, e-mail: fanchem98@gmail.com

Современные материалы для использования в тканевой инженерии, должны обладать рядом характеристик для эффективного замещения и восстановления тканей. Во-первых, помимо необходимых механически свойств, такие материалы должны иметь структуру, обеспечивающую подходящую микросреду для протекания регенеративных процессов. Разветвленная микропористая структура способна создать подходящие условия для прикрепления, пролиферации, дифференциации регенеративных клеток и образования новой ткани [1]. Кроме того, материал должен быть биоразлагаемым, чтобы обеспечить полную биологическую совместимость с тканями организма. В таких случаях могут использоваться композитные и нанокомпозитные материалы. Например, костная ткань – это отличный пример биогенного композитного материала, в котором органическая полимерная часть сочетается с неорганическими веществами для достижения оптимальных физико-механических и биологических свойств. Таким образом, синтетические композиционные материалы, неорганический компонент в которых обладает достаточной остеокондуктивностью, а полимерная часть – высоким

потенциалом к изменению структуры и свойств, способны максимально приблизиться к костной ткани по всем параметрам [1]. Для этой цели используют биосовместимые полимеры различной природы и фосфаты кальция (ФК) в виде порошков или гранул [2]. Особый интерес представляют материалы на основе альгината натрия – внеклеточного полисахарида, характеризующегося биосовместимостью и обладающего широким спектром полезных свойств. На сегодняшний день такие материалы находят свое применение в биомедицинских изделиях и фармацевтических препаратах. Среди ФК наибольшее внимание привлекает керамика на основе трикальцийфосфата (ТКФ) и октокальциевого фосфата (ОКФ). Такой выбор обусловлен следующими причинами: ТКФ и ОКФ керамика обладает относительно высокой растворимостью в жидкостях организма и способствует процессу биоминерализации формирующейся костной ткани [3].

В создании трехмерных композиционных конструкций на основе полимеров и ФК особые надежды возлагают на методы быстрого прототипирования (или аддитивного производства). Среди наиболее разработанных на сегодняшний день методов быстрого прототипирования и технологий аддитивного производства, позволяющих использовать в качестве исходных материалов различные фосфаты кальция и полимеры, следует в первую очередь выделить трехмерную печать [4]. Сочетание уникальных свойств минерал-полимерных композитов с возможностями 3D-печати позволяет создавать трёхмерные персонализированные имплантаты в соответствии с геометрией дефекта и существенно минимизировать необходимость повторного хирургического вмешательства, а также сроки восстановления и реабилитации.

Одним из важных этапов создания трёхмерного композиционного материала на основе альгината натрия является фиксация структуры полученного матрикса. Наиболее распространённым вариантом для этих целей принято считать соли кальция, которые замещая натрий образуют слаборастворимые соли альгината кальция. Данный метод хорошо изучен и описан во многих работах, но прочностные характеристики подобных материалов, а также сроки их деградации в физиологических растворах не достаточны для применения в при замещении критических дефектов костной ткани. В связи с этим, изучение возможности применения солей двухвалентных металлов (например, бария, железа и проч.) и их влияния на прочностные характеристики, микроструктуру и сроки деградации позволит расширить спектр применения альгинатных матриксов в тканевой инженерии.

В данной исследовательской работе были проведены сравнительные эксперименты по влиянию сшивающих агентов на композиционные матриксы на основе альгината натрия и ТКФ на физико-химические и механические свойства образцов. Выявлены особенности деградации, изменения микроструктуры и протекающих фазовых превращений в процессе выдержки в слабо кислом ацетатном буферном растворе (pH=5,5).

Автор выражает благодарность за руководство работой чл.-корр. РАН Комлеву В.С., к.т.н. Федотову А.Ю., асп. Зобкову Ю.В.; за помощь в работе сотрудникам лаборатории № 20 ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН: к.т.н. Тетериной А.Ю., к.т.н. Егорову А.А., м.н.с. Смирнову И.В.

Исследование выполнено в рамках государственного задания № 075–00746–19–00.

Список литературы:

1. Peter X. Ma. Biomimetic materials for tissue engineering // Advanced Drug Delivery Reviews. -2008. – № 60. - P. 184–198.
2. Popov V.K., Komlev V.S. and Chichkov B.N. Calcium phosphate blossom for bone tissue engineering // Mater. Today. – 2014. – V. 2. – P. 96–97.
3. Suzuki O. Octacalcium phosphate (OCP)-based bone substitute materials // Japanese Dental Science Review. – 2013. – № 49. – P. 58–71.
4. Komlev V.S., Barinov S.M., Koplik E.V. A method to fabricate porous spherical hydroxyapatite granules intended for time-controlled drug release // Biomaterials. – 2002. – № 23. – P. 3449–54.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ СПЛАВА ГРУППЫ Ti-Ni-Ta ИММЕРСИОННЫМ МЕТОДОМ

Сергиенко К.В.

Росссия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, ksergienko@imet.ac.ru

Разработка и внедрение новых материалов обычно преследует цели повышения ряда свойств, выгодных с точки зрения предполагаемой эксплуатации. Для применения сплавов в медицине [1-6] необходимо быть уверенным в высокой коррозионной стойкости. В мире ведутся множественные разработки и поиски материалов, способных заменить нитинол, ставшим базовым сплавом с эффектом памяти формы на долгие годы, который имеет известный недостаток в виде выхода ионов никеля. Отмечено, что добавление 1-3% тантала в сплав повышает его коррозионные свойства. В данной работе проведены исследования легированного нитинола 4-10% танталом.

Для исследования коррозионной стойкости иммерсионным методом образцов было решено подобрать и приготовить растворы, кислотность и/или состав которых совпадали бы с кислотностью и составом физиологических жидкостей. Так как изучаемый сплав предполагается использовать в кровеносном русле, наиболее интересным является воспроизведение pH (7,34–7,43 норма) и состава плазмы крови.

Были использованы нейтральный 0,9 масс. % раствор хлорида натрия и искусственная плазма. Все используемые реактивы были марки ОСЧ. Образцы каждого типа в виде отрезка проволоки массой 32,6 г помещали в полипропиленовые плоскодонные колбы, наполненные 100 мл выбранного раствора, и выдерживали в течение 30 дней при 37 ^{o}C, делая отборы проб через 6, 13, 21 и 30 дней, соответственно.

Для экспериментов использовались проволоки сплава Ti-Ni-Ta трех составов в 2-х состояниях: после поставки, после шлифовки. По истечении выбранного срока из растворов производили отбор проб для анализа. Анализ проводился на последовательном атомно–эмиссионном спектрометре с индукционной плазмой с целью использования метода АЭС с ИНП (атомно–эмиссионная спектрометрия с индуктивно–связанной плазмой) для прямого одновременного определения титана, ниобия, циркония и тантала в буферных растворах.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении экспериментов и обсуждении полученных результатов чл.-корр. РАН А.Г. Колмакову.

Работа выполнена при поддержке Совет по грантам Президента Российской Федерации (стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам (Конкурс СП-2018)).

Список литературы

1. Марчук М. С., Мутылина И. Н. Биосовместимые материалы, применяемые для изготовления стентов (обзор) // Вологдинские чтения, 2010. С. 67-69

2. Федотов А.Ю., Севостьянов М.А., Сергиенко К.В., Тетерина А.Ю., Цванг Ф.М., Егоров А.А., Комлев В.С., Колмаков А.Г., Баринов С.М. Пленки на основе хитозана с лекарственными препаратами // Материаловедение. 2014. № 2. С. 15-18.

3. Sevost'yanov M.A., Nasakina E.O., Baikin A.S., Sergienko K.V., Konushkin S.V., Kaplan M.A., Seregin A.V., Leonov A.V., Kolmakov A.G., Simakov S.V., Kozlov V.A., Bunkin N.F., Shkirin A.V., Gudkov S.V. Biocompatibility of new materials based on nano-structured nitinol with titanium and tantalum composite surface layers: experimental analysis in vitro and in vivo // Journal of Materials Science: Materials in Medicine. 2018. Т. 29. № 3. С. 33.

4. Nasakina E.O., Baikin A.S., Sergiyenko K.V., Leonov A.V., Kaplan M.A., Seryogin A.V., Konushkin S.V., Sevostyanov M.A., Kolmakov A.G., Simakov S.V., Myasnikova N.V. Formation and investigation of composite material silver–nitinol for medical purposes // Inorganic Materials: Applied Research. 2017. Т. 8. № 1. С. 112-117.

5. Севостьянов М.А., Баикин А.С., Насакина Е.О., Сергиенко К.В., Леонов А.В., Каплан М.А., Конушкин С.В., Хватов А.В., Тертышная Ю.В., Колмаков А.Г. Кинетика высвобождения антибиотика линкомицин из биодеградируемых биополимерных мембран на основе полилактида в водных растворах // Успехи современного естествознания. 2016. № 5. С. 43-46.

6. Севостьянов М.А., Сергиенко К.В., Конушкин С.В., Краев И.Д., Колмаков А.Г. Нанесение биостабильного полимерного покрытия на никелид титана для медицинских изделий // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии тезисы докладов в пяти томах. Уральское отделение Российской академии наук. 2016. С. 85.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ СПЛАВА ГРУППЫ Ti-Nb-Ta-Zr ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Сергиенко К.В.

Росссия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, ksergienko@imet.ac.ru

Разработка и внедрение новых материалов [1-5] обычно преследует цели повышения ряда свойств, выгодных с точки зрения предполагаемой эксплуатации. Для применения сплавов в медицине необходимо быть уверенным в высокой коррозионной стойкости. В мире ведутся множественные разработки и поиски материалов, способных заменить нитинол, отличающийся выходом токсичных ионов никеля. Одним потенциально интересным материалом является сплав с эффектом памяти формы – TiNbTaZr.

Электрохимические коррозионные показатели были исследованы методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в стандартной электрохимической ячейке с помощью универсального потенциостата IPC-Pro. Скорость развертки потенциала составляла 10 мВ/с. Электролитом служил физиологический раствор 0,9% NaCl, температура 20°С. Определение параметров коррозии (стационарный потенциал Ест, потенциалы пробоя Еп и репасивации Ере) проводили по методикам. Рабочими электродами служили исследуемые образцы в виде проволоки диаметром 0,028 см. В качестве вспомогательного применяли стеклографитовый кольцевой противоэлектрод, электродом сравнения служил насыщенный хлорсеребряный электрод. Поверхность образцов перед проведением экспериментов обрабатывали этиловым спиртом и промывали дистиллированной водой. Исследовали образцы только после шлифовки поверхности в связи с необходимостью гомогенности поверхности для анализа.

Сканирование ЦВА начинали с потенциала -1,40 В и проводили до достижения силы тока не более 5 мА/см^2, основываясь на рекомендациях стандарта. Сканирование в обратном направлении вели до величины потенциала репассивации. Плотность тока измерялась в мА/см^2.

Было показано, что потенциал репассивации поверхности находится для всех исследованных образцов в пределах 1400 В, и отсутствует гистерезисная зависимость, что является показателем высокой коррозионной стойкости материалов. В пользу этого же вывода говорят значения потенциала пробоя пассивной пленки, для всех сплавов составляющие от 500 В и выше, причем можно явно отметить, что увеличение содержания в сплаве, как ниобия, так и тантала смещает эту характеристику в еще более электроположительную сторону.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении экспериментов и обсуждении полученных результатов чл.-корр. РАН А.Г. Колмакову и к.т.н. Севостьянову М.А.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России (идентификатор субсидии RFMEFI60417X0196).

Список литературы

1. Марчук М. С., Мутылина И. Н. Биосовместимые материалы, применяемые для изготовления стентов (обзор) // Вологдинские чтения, 2010. С. 67-69

2. Федотов А.Ю., Севостьянов М.А., Сергиенко К.В., Тетерина А.Ю., Цванг Ф.М., Егоров А.А., Комлев В.С., Колмаков А.Г., Баринов С.М. Пленки на основе хитозана с лекарственными препаратами // Материаловедение. 2014. № 2. С. 15-18.

3. Sevost'yanov M.A., Nasakina E.O., Baikin A.S., Sergienko K.V., Konushkin S.V., Kaplan M.A., Seregin A.V., Leonov A.V., Kolmakov A.G., Simakov S.V., Kozlov V.A., Bunkin N.F., Shkirin A.V., Gudkov S.V. Biocompatibility of new materials based on nano-structured nitinol with titanium and tantalum composite surface layers: experimental analysis in vitro and in vivo // Journal of Materials Science: Materials in Medicine. 2018. Т. 29. № 3. С. 33.

4. Nasakina E.O., Baikin A.S., Sergiyenko K.V., Leonov A.V., Kaplan M.A., Seryogin A.V., Konushkin S.V., Sevostyanov M.A., Kolmakov A.G., Simakov S.V., Myasnikova N.V. Formation and investigation of composite material silver–nitinol for medical purposes // Inorganic Materials: Applied Research. 2017. Т. 8. № 1. С. 112-117.

5. Севостьянов М.А., Баикин А.С., Насакина Е.О., Сергиенко К.В., Леонов А.В., Каплан М.А., Конушкин С.В., Хватов А.В., Тертышная Ю.В., Колмаков А.Г. Кинетика высвобождения антибиотика

линкомицин из биодеградируемых биополимерных мембран на основе полилактида в водных растворах // Успехи современного естествознания. 2016. № 5. С. 43-46.

ФОРМИРОВАНИЕ КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ТИТАНОВЫХ 3D КОНСТРУКЦИЯХ ПУТЕМ ОСАЖДЕНИЯ ИЗ РАСТВОРА

Смирнов И.В.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, e-mail: baldyriz@gmail.com

Несмотря на широкий спектр материалов для тканевой инженерии имплантаты на основе металлов и их сплавов остаются незаменимыми и потребность в них только увеличивается. Это связано высокими прочностными характеристиками, значения которых не могут быть достигнуты за счет использования других современных материалов – полимеров и керамик. Для изготовления имплантатов в современной медицине применяют различные металлы и их сплавы, в частности магний, алюминий, железо, но самым распространенным материалом является титан. Титановые имплантаты обладают достаточной биосовместимостью, что делает возможным использование изделий на его основе в подавляющем большинстве случаев. Основными минусами таких имплантатов являются: трудность получения сложных форм изделия, особенно при необходимости создания определенной внутренней структуры, слабая остеоинтеграция с костной тканью пациента, что может приводить к недостаточной фиксации имплантата в дефекте, а так же возможные реакции окисления на поверхности, что делает необходимым проведение вторичных операций по замене имплантата по истечении его срока службы.

Комбинирование технологии трехмерного построения объектов с последующим нанесением биоактивных покрытий, реализованное в данной работе, позволяет минимизировать негативные стороны использования металлических имплантатов. Технология селективного лазерного спекания, использованная в работе для построения титановых конструкций, позволяет за короткий промежуток времени с минимальными ресурсозатратами сформировать готовое изделие, размеры которого точно соответствуют размеру замещаемого дефекта, при этом имеющего необходимую микроструктуру. Технология формирования фосфатнокальциевого (ФК) покрытия на основе октакальцийфосфата (ОКФ) значительно улучшает биоактивность имплантата и его остеоинтеграцию в дефекте.

Результаты проведенных исследований однозначно демонстрируют, что сочетание 3D печати с методологией последующей обработки является многообещающим подходом для преодоления существующих ограничений в эффективном и быстром изготовлении отдельных конструкций для направленной регенерации костной ткани. Комбинирование материалов позволяет реализовать все преимущества каждого из компонентов в едином изделии, что может значительно повлиять на качество жизни пациента.

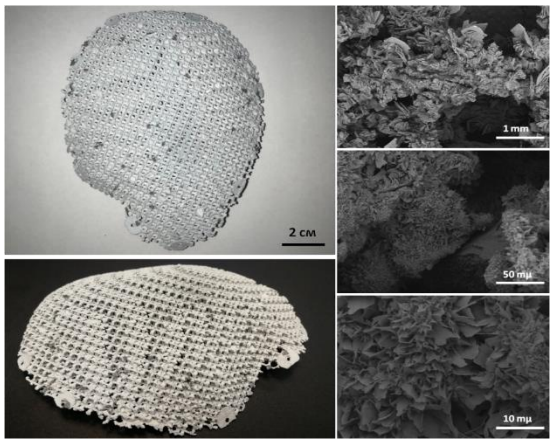


Рис. 1. - Структура титанового имплантата с покрытием из ОКФ.

Автор выражает глубокую благодарность за руководство работой чл.-корр. РАН Комлеву В.С., чл.-корр. РАН С.М. Баринову; за помощь в работе сотрудникам лаборатории 20 ИМЕТ РАН: к.т.н. Федотову А.Ю., к.т.н. Егорову А.А., к.т.н. Тетериной А.Ю., асп. Зобкову Ю.В., асп. Баранову О.В.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 18-33-20258 мол_а_вед “создание термодинамической модели формирования низкотемпературных фосфатов кальция на границе раздела фаз”.

СИНТЕЗ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГИДРОСИЛИКАТОВ КАЛЬЦИЯ РАЗЛИЧНОГО СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА

Солоненко А.П.

Россия, Омский государственный медицинский университет, ОмГТУ, annsolonenko@gmail.com

Силикаты кальция (СК) представляют собой группу соединений, малорастворимых в воде. На этом свойстве основан один из способов их получения, который заключается в осаждении данных солей в водных растворах. При этом условия синтеза (концентрации и соотношение количеств компонентов, pH среды, температура, наличие перемешивания, скорость смешения реагентов и др.) могут оказывать существенное влияние на состав образующейся фазы. В данной работе методом осаждения синтезированы СК, для которых молярное соотношение Ca/Si варьирует в пределах от 0.65 до 1.45, и выполнено их физико-химическое исследование.

При проведении эксперимента к раствору $Ca(NO_3)_2$, перемешиваемому при помощи магнитной мешалки, прибавляли эквивалентный объем раствора Na_2SiO_3 со скоростью 4 - 5 мл/мин. После полного смешения реагентов pH суспензии корректировали при помощи HNO_3 (1:1) или 20 % NaOH до требуемого значения (табл. 1) и оставляли при комнатной температуре на 24 ч. Осадок отделяли от маточного раствора фильтрованием, промывали дистиллированной водой, высушивали до постоянной массы и перемалывали в порошок. Каждый эксперимент проводили в трехкратной повторности.

Табл. 1. - Условия синтеза образцов

Ca/Si	Условия синтеза					
	$C_{Ca(NO_3)_2}$, М	$C_{Na_2SiO_3}$, М	pH	w, мл/мин *	τ, час	t, °C **
0.65	0.05	0.1	12	4 - 5	24	25
0.85	0.1	0.1	11			
1.00	0.1	0.1	12			
1.20	0.15	0.1	12			
1.45	0.2	0.1	12			

* w - скорость смешения реагентов, ** t - температура синтеза.

Полученные образцы исследовали методами рентгенофазового анализа (дифрактометр «XRD-7000», Shimadzu), ИК-Фурье-спектроскопии (ИК-Фурье-спектрометр «ФТ-801», Simex), растровой электронной микроскопии (электронный микроскоп «JCM-5700», JEOL), БЭТ (анализатор «Gemini VII», Micromeritics Instrument Corporation), термического анализа (дифференциально-термический анализатор «DHG-60», Shimadzu).

В ходе синтезов получены твердые фазы белого цвета, сложенные частицами микрометровых размеров различной формы. Масса осадков увеличивается по мере роста молярного коэффициента Ca/Si (табл. 2). Все свежеосажденные образцы характеризуются высокими значениями площади удельной поверхности (табл. 2). Причем при повышении Ca/Si величина $S_{уд.}$ изменяется немонотонно, максимальное значение зафиксировано для порошка со стехиометрическим соотношением элементов (1.00).

Табл. 2. - Характеристики полученных твердых фаз

Ca/Si	m, г	$S_{уд}$, $м^2/г$	Δ m, масс.%
0.65	1.64 ± 0.08	86	23.3 ± 0.5
0.85	2.65 ± 0.05	92	22.9 ± 0.1
1.00	2.79 ± 0.08	105	21.8 ± 0.2
1.20	3.04 ± 0.02	79	21.9 ± 0.1
1.45	3.15 ± 0.08	65	23.5 ± 0.3

В ИК-спектрах образцов (рис. 1а) проявляются полосы поглощения при 1030, 970 $см^{-1}$ и 670 $см^{-1}$, соответствующие колебаниям связей группировок Si-O и силоксановых мостиков Si-O-Si в составе гидросиликатов кальция (ГСК, $rCaO \cdot mSiO_2 \cdot nH_2O$), а также регистрируются моды деформационных колебаний связей H-O-H молекул кристаллизационной воды. В спектрах свежеосажденных образцов также фиксируются максимумы поглощения при 712, 875, 1430 и 1470 $см^{-1}$, характеристичные для колебаний связей C-O в составе карбонатов кальция (КК).

Результаты исследования продуктов синтеза методом РФА подтверждают данные ИК-Фурье-спектроскопии. В образцах в кристаллической форме обнаружены только полиморфы $CaCO_3$ (кальцит и арагонит) (рис. 1б). Поскольку в составе реагентов, используемых в эксперименте, карбонаты отсутствуют, очевидно, их источником является CO_2 воздуха, поглощаемый открытой водной системой. Образующаяся H_2CO_3 обладает более сильными кислотными свойствами, по сравнению с H_2SiO_3, и поэтому способна вытеснять последнюю из ее солей. В результате происходит частичная конверсия первично осажденного ГСК в КК.

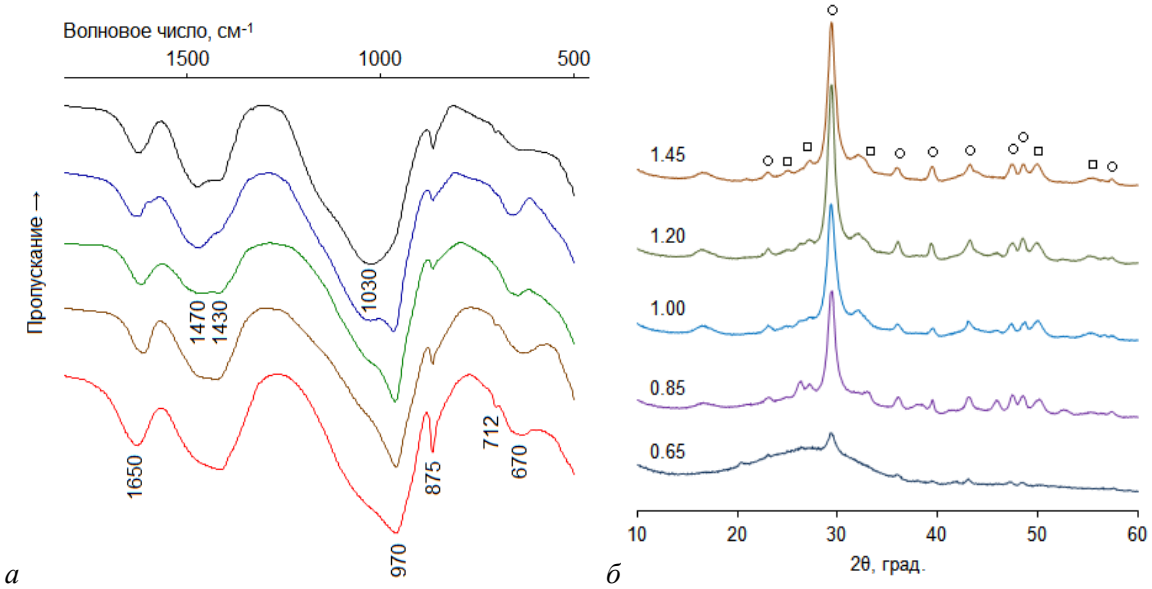


Рис. 1. - ИК-спектры *(а)* и дифрактограммы *(б)* образцов.
Обозначения: ○ - кальцит, - арагонит.

Полученные твердые фазы при прокаливании теряют порядка 20 % массы за счет удаления легколетучих компонентов и разлагающихся при нагревании примесей (табл. 2, рис. 2). При $t \approx 100$ °C происходит испарение адсорбированных молекул H_2O, слабо связанных с поверхностью образцов. В диапазоне 100 - 200 °C удаляется вода, находящаяся в состоянии капиллярной конденсации в порах агрегатов. Потеря массы, происходящая при 450 - 600 °C, обусловлена выходом из состава ГСК кристаллизационной воды. Минимум на кривой ДТГ в области 650 - 750 °C соответствует разложению КК. Массовые потери на данном этапе указывают на то, что в образцах содержится порядка 25 масс.% КК.

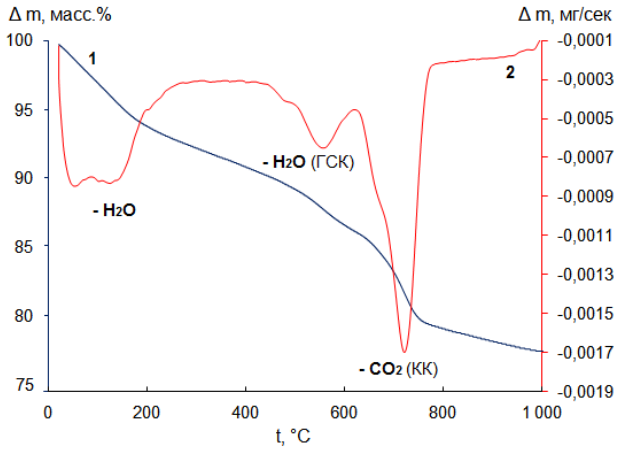


Рис. 2. - ТГ *(1)* и ДТГ *(2)* кривые для образца с Ca/Si = 1.00

Таким образом, в ходе экспериментов получена серия образцов ГСК, молярный коэффициент Ca/Si для которых изменяется от 0.65 до 1.45. Проведение синтеза данных соединений в открытых водных системах не позволяет выделить твердую фазу, содержащую только ГСК без примесей. Поглощение CO_2 воздуха водными растворами приводит к замещению силикат-ионов в составе ГСК карбонатами, в результате чего до 25 масс.% осажденного силиката кальция трансформируется в КК.

Автор выражает благодарность за помощь в выполнении физико-химических исследований к.т.н., директору НОРЦ «Нанотехнологии» ОмГТУ А.И. Блесману и к.п.н., доценту Д.А. Полонянкину.

РАЗРАБОТКА БИОСОВМПЕСТИМОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ НАНОСТРУКТУРНОГО НИКЕЛИДА ТИТАНА С ПОВЕРХНОСТНЫМ СЛОЕМ ИЗ ТИТАНА

Сударчикова М.А.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, e-mail: mariahsudar@yandex.ru

Благодаря четко выраженному эффекту памяти формы, механическим свойствам, которые максимально приближают к тканям организма, нитиноловые сплавы занимают ведущую позицию в качестве материала для медицинских изделиях, в т.ч. имплантатов. Однако высокое содержание никеля в сплаве, который является токсичным для живого организма, ограничивает его использование[1,2].

Несмотря на то, что большинство исследований показывают удовлетворительную коррозионную стойкость никелида титана как медицинского материала, существуют и противоположные результаты. Общим результатом наблюдений является вывод о влиянии состояния поверхности на стойкость к растворению никелида титана: чем меньше повреждений и загрязнений в поверхностном слое, тем устойчивее материал к коррозии.

Для улучшения «природного» защитного слоя авторами научно-исследовательских работ были предложены химическая пассивация, анодирование, окисление в кипящей воде, автоклаве или электрополировка и так далее [3-5]. Данные способы не пригодны в случае, если изделия испытывают циклические механические воздействия, которые способны привести к ухудшению заданных свойств, как и в случае керамических, металлических и полимерных покрытий, которые неустойчивы в динамических воздействиях за счет дополнительных поверхностных напряжений.

Но был обнаружен и разработан наиболее эффективный, на данный момент, способ защиты материала и организма – создание тонкого барьера из другого материала с помощью магнетронного распыления, т.е. образование композиционного слоистого материала, объединяющего желаемые эксплуатационные свойства поверхностного слоя и более массивной подложки, благодаря устойчивому сцеплению между собой[6,7].

Для исследования влияния положения подложки в потоке распыляемого материала относительно мишени, а также времени распыления на химический состав поверхности образца использовался метод послойного элементного состава, который проводился на атомно–эмиссионном спектрометре GDS–850A фирмы LECO. Послойный элементный состава полученного композиционного материала на основе тонкой проволоки из никелида титана использовался Оже-спектрометр JAMP-9500F фирмы JEOL в сочетании с ионным травлением при бомбардировке аргоном под углом 30°. Морфологию поверхности исследовали на растровом электронном микроскопе TESCAN VEGA II SBU, снабженном приставкой для энергодисперсионного анализа INCA Energy. Для определения фазового состава использовали рентгеновский дифрактометр "Ultima IV" фирмы "Ригаку" (Cu Kα – излучения).

При отработке параметров напыления, было выявлено, что вращение изделия во время процесса осаждения слоя титана не способно исключить неравномерное распределение по поверхности, что связано с неравномерностью распределения плазмы в прикатодном пространстве и неравномерностью конденсации напыления на обрабатываемой поверхности изделия. Исследование послойного состава композита выявило, что за счет наличия на поверхности титана, который проявляет активность по отношению к кислороду, была обнаружена стабильная оксидная пленка, которая обеспечивает коррозионную стойкость и биосовместимость материала. Морфология излома разрушенного образца никелида титана с поверхностным слоем из титана показала, что отслаивание не произошло, что обусловлено «хорошей» адгезией, то есть наличием переходного слоя. Исследования биологический совместимости in vitro показали, что полученный композиционный материал обладает биологической инертностью по отношению к живым клеткам.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ А № 19-08-00642.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении экспериментов и обсуждении полученных результатов чл.-корр. РАН А.Г. Колмакову, к.т.н. М.А. Севостьянову и к.т.н. Е.О. Насакиной.

Список литературы:
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. Ооцука К., Симидзу К., Судзуки Ю и др. / Под ред. Фунакубо Х.: Пер. с японск. Сплавы с эффектом памяти формы. М.: Металлургия, 1990. – 224
3. Wang R M, Chu C L, Hu T, Dong Y S, Guo C, Sheng X B, Lin P H, Chung C Y, Chu P K. Surface XPS characterization of NiTi shape memory alloy after advanced oxidation processes in UV/H_2O_2photocatalytic system [J]. Applied Surface Science, 2007, 253: 8507-8512.
4. Петухов Д.И., Колесник И.В., Елисеев А.А., Лукашин А.Б., Третьяков Ю.Д. Синтез и исследование свойств пленок пористого TiO2, полученных анодным окислением // Альтернативная энергетика и экология. - 2007. - № 1. - С. 65-69.
5. Tomić S., Rudolf R., Brunčko M., Anžel I., Savić V., Čolić M. Response of monocyte-derived dendritic cells to rapidly solidified nickel-titanium ribbons with shape memory properties // European cells and materials, 2012. - Vol.23 - P. 58-81.
6. Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Демин К.Ю., Михайлова А.Б., Гольдберг М.А., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Использование способа ионно-атомного осаждения для создания одномерных композитов. Материаловедение. 2015. № 1. С. 47-51.
7. Насакина Е.О., Баикин А.С., Сергиенко К.В., Леонов А.В., Каплан М.А., Серёгин А.В., Конушкин С.В., Мясникова Н.В., Севостьянов М.А., Колмаков А.Г., Симаков С.В. Формирование и исследование композиционного материала серебро-нитинол медицинского назначения. Материаловедение. 2016. № 7. С. 36-40.

ДВУХСЛОЙНЫЕ БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ ПОРИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ АЛЬГИНАТА НАТРИЯ ДЛЯ ЗАМЕЩЕНИЯ КОЖНЫХ ПОКРОВОВ

Тетерина А.Ю.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, e-mail: a.y.teterina@gmail.com

Прогрессивное увеличение количества больных сахарным диабетом неизбежно приводит к значительному росту пациентов с его поздними осложнениями. В связи с этим современное консервативное лечение хронических раневых дефектов нижних конечностей и предотвращение возможной ампутации остается актуальным в современной медицине. Гибель кожных покровов значительной площади и изъятие кожи для аутотрансплантации сопровождаются развитием инфекции и суперинфекции, потерей белков, электролитов, воды, плазмы, патологической регенерацией [1]. В настоящее время стало очевидным, что наилучшие результаты в оптимизации процессов реорганизации тканевых дефектов позволяет получить использование биополимеров, способных осуществлять контроль синтеза и ориентации волокнистых структур [2]. Комбинация таких полимеров с факторами роста позволяет контролировать образование грануляций, ускорять эпителизацию кожных дефектов, получать соединительную ткань, мало отличающуюся от окружающей здоровой кожи.

Данная работа направлена на создание биоразлагаемых пористых каркасных материалов, которые сочетают высокую биосовместимость и обладают проангиогенными свойствами, то есть способностью обеспечить активное прорастание сосудов ткани реципиента и, возможно, образование сосудистого русла *de novo*. Для создания полного биоинженерного эквивалента кожи необходим клеточный носитель, в котором обитают фибробласты, а мультипотентные стромальные клетки служат основой для кератиноцитов, образующих многослойный эпидермис на своей поверхности, при культивировании *in vitro* [3]. Для подобных целей в качестве основного компонента бал использован альгинат натрия, который обладает уникальными свойствами, позволяющими ему образовывать прочные трехмерные матриксы различных структур и широко применяться для регенерации других видов ткани. В ходе выполнения работы были получены двухслойные полимерные матрицы на основе альгината натрия и коллагена с разной архитектоникой поверхностей: внешний поверхностный слой в виде тонкой, беспористой «пленки» и внутренний слой с сетью взаимосвязанных пор разного размера.

Установлены закономерности включения и взаимодействия факторов роста (обедненной и обогащенной плазмы человека) с полимерным материалом в зависимости от концентрации, состава и определено влияние функционализации плазмой на физико – химические, механические свойства и микроструктуру матриксов.

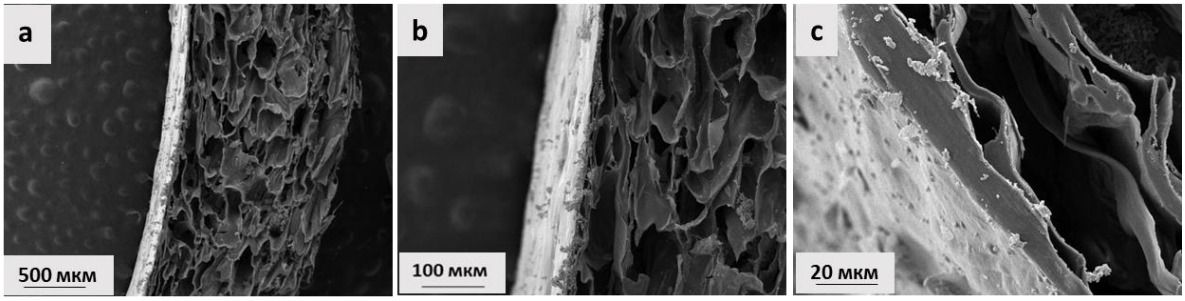


Рис. 1. - СЭМ – изображения двухслойных матриксов на основе альгината натрия.

На полученных двухслойных материалах были проведены исследования взаимосвязи между способом насыщения, содержанием факторов роста и биологическими свойствами функционализированных композиционных материалов *in vitro*. Результаты выполнения проекта могут оказать существенное влияние на дальнейшее развитие исследований и разработок в медицине для лечения тяжелых осложнений больных сахарным диабетом.

Автор выражает благодарность за руководство работой чл.-корр. РАН Комлеву В.С., чл.-корр. РАН С.М. Баринову; за помощь в работе сотрудникам лаборатории № 20 ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН: к.т.н. Федотову А.Ю., к.т.н. Егорову А.А., м.н.с. Смирнову И.В., асп. Зобкову Ю.В.. асп. Баранову О.В.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований - грант РФФИ 19-33-70042 мол_а_мос «Разработка тканевых эквивалентов для лечения диабетических и трофических поражений кожных покровов».

Список литературы:

1. Кульков В.Г. Спектр внутреннего трения в поликристаллических материалах с фасетированными границами // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2005. – Т. 2, № 1. С. – 70-72.
2. Chung C. Y., Chu C. L., Wang S. D. Porous TiNi shape memory alloy with high strength fabricated by self-propagating high-temperature synthesis //Materials Letters. – 2004. – Т. 58. – №. 11. – С. 1683-1686.
3. Solovieva E.V., Fedotov A.Yu., Mamonov V.E., Komlev V.S., Panteleyev A.A. Fibrinogen-modified sodium alginate as a scaffold material for skin tissue engineering // Biomedical Materials. –2017. – P. 1 – 27.

РАЗРАБОТКА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ И БИОПОЛИМЕРОВ, АДАПТИРОВАННЫХ К ТЕХНОЛОГИИ ПРОТОТИПИРОВАНИЯ ДЛЯ ЗАМЕЩЕНИЯ КОСТНО-ХРЯЩЕВЫХ ДЕФЕКТОВ

Фетисова В.Э.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии иматериаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, e-mail: victoria.phetisova@yandex.ru

В современном мире возросла потребность в создании материалов для устранения дефектов костной ткани. Для решения этой проблемы ведётся большое количество исследований по созданию материалов для реконструкционной медицины на основе фосфатов кальция. [1] Одним из перспективных фосфатов кальция является трикальций фосфат (ТКФ), поскольку соотношение Ca/P очень близко к соотношению Ca/P в костной ткани человека, что обеспечивает хорошую биологическую совместимость и скорость резорбции, близкую к скорости роста тканей. В связи с этим, порошок ТКФ является важной составляющей для создания и изучения материалов тканевой инженерии.

Тем не менее, существуют недостатки, связанные с обработкой материалов исключительно на основе ТКФ. По этой причине сейчас активно идёт переход к персонализированной медицине, наиболее распространённым методом в создании имплантов являются аддитивные технологии, а в частности - 3D-печать. Порошковая печать имеет большой недостаток – материалы, сделанные с помощью

порошковой печати, очень хрупкие, поэтому актуальным направлением является печать композиционными материалами на основе фосфатов кальция и биополимеров.[2]

В данной работе было исследовано оптимальное соотношение биополимеров (альгината натрия и карбоксиметилцеллюлозы натрия) для печати имплантов на 3D-принтере, основываясь на вязкости полученных смесей, после чего было исследовано оптимальное соотношение смеси биополимеров и ТКФ, также основываясь на вязкости полученных смесей. На основе полученных составов были сделаны модельные образцы, на которых были проведены комплексные исследования структуры, пористости и прочности образцов. В ходе дальнейших исследований модельные образцы были исследованы на деградацию в буферном растворе, имитирующем плазму крови, и на прочность и структуру образцов после деградации.

Автор выражает благодарность за руководство работой чл.-корр. РАН Комлеву В.С., к.т.н. Тетериной А.Ю.; за помощь в работе сотрудникам лаборатории № 20 ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН: к.т.н. Егорову А.А., м.н.с. Смирнову И.В., асп. Зобкову Ю.В.

Список литературы:

1. Баринов С.М., Комлев В.С. Биокерамика на основе фосфатов кальция. М: Наука, 2005.
2. Сергеева Н.С., Комлев В.С., Свиридова И.К., Кирсанова В.А., Ахмедова С.А., Шанский Я.Д., Кувшинова Е.А., Федотов А.Ю., Тетерина А.Ю., Егоров А.А., Зобков Ю.В., Баринов С.М. Некоторые физико-химические и биологические характеристики трехмерных конструкций на основе альгината натрия и фосфатов кальция, полученных методом 3D-печати и предназначенных для реконструкции костных дефектов // Гены и клетки 2015 том 2.

МОДЕЛЬ ФОРМИРОВАНИЯ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА «ПОКРЫТИЕ – ПОДЛОЖКА» ПРИ ЭЛЕКТРОВЗРЫВНОМ НАПЫЛЕНИИ БИОИНЕРТНЫХ ПОКРЫТИЙ

Филяков А.Д.

Россия, Сибирский государственный индустриальный университет, filyakov.1999@mail.ru

Конструкционные материалы, используемые в биомедицинских применениях, должны обладать оптимальными механическими свойствами и биосовместимостью и должны оставаться химически стабильными в условиях жесткой враждебности. По сравнению с биомедицинскими нержавеющими сталями и сплавами кобальт-хром сплавы на основе титана (Ti) обладают отличной стойкостью к коррозии [1].

Применение объемного легирования биоинертных материалов для достижения необходимых требований часто является неэкономичным, а в некоторых случаях технически невозможным.

Традиционные способы химико-термической обработки – это энергоемкие и длительные процессы, поэтому в последние годы находят развитие и применение новые способы упрочнения металлов и сплавов, основанные на использовании концентрированных потоков энергии.

Электровзрывное напыление импульсными плазменными струями является одним из таких перспективных методов.

Развитие неустойчивости контактной границы, движущейся с постоянным ускорением – неустойчивость Рэлея-Тейлора, также может использоваться для изучения начальной стадии перемешивания при электровзрывном напылении металла на подложку.

Для формирования многофазных плазменных струй и исследования процессов ЭВЛ в настоящей работе использовали лабораторную электровзрывную установку ЭВУ 60/10М.

Первоначально была определена скорость плазмы на срезе сопла:

$$\upsilon = 6{,}75 \cdot 10^3 \left(\frac{CU^2}{2\tau_u} \right)^m, \qquad (1)$$

C – емкость конденсатора;

U – зарядное напряжение;

m – показатель степени, может принимать значения от 0,05 до 0,25.

Считая соотношение (1) справедливым и для электровзрывных источников, примем m = 0,05.

Ускорение плазмы находим по формуле (2):

$$g = \frac{\upsilon^2}{2S} \qquad (2)$$

υ – скорость плазмы, а S – расстояние от среза сопла до поверхности обрабатываемой пластины.

При численном решении уравнений (3) было впервые для неустойчивости Кельвина-Гельмгольца получена дисперсионная зависимость, в которой наблюдаются два максимума [2] – один из них в нанодиапазоне. В [2] показывается что, зависимость декремента от длины для вязко-потенциальной жидкости совпадает с такой же зависимостью, полученной из дисперсионного уравнения (3):

$$G = \frac{-4z(z^2+1)}{zch(zd)sh(d)-c(zd)sh(d)} + \frac{z(z^4+2z^2+5)-(z^4-6z^2+1)th(d)th(zd)}{zth(d)-th(zd)}, \qquad (3)$$

в широком диапазоне параметров для неустойчивости Кельвина-Гельмгольца. Поэтому проведем анализ неустойчивости Релея-Тейлора, основываясь на дисперсионном уравнении для вязко-потенциальной жидкости, где вязкость учитывается только на границе. В этом случае получается квадратное уравнение с комплексными коэффициентами:

$$a\omega_R^2 + 2b\omega + c = 0,\ a = cth(kh)\rho_1 + cht(kH)\rho_2 \qquad (5)$$

$$b = ik^2(\rho_1\upsilon_1 cth(kh)),\ c = g(\rho_2-\rho_1)k - \sigma_0 k^3.$$

Подставим $\omega = \omega_R - i\alpha$ и получим систему для нахождения корней:

$$\begin{cases} a\omega_R^2 - a\alpha^2 - b\alpha + c = 0, \\ a\omega_R\alpha + b\omega_R = 0 \end{cases} \qquad (6)$$

эта система имеет одно решение, что соответствуют появлению одного максимума в зависимости инкремента неустойчивости α от λ, при решении (6) представлены на (Рисунок 1) для различных значений плотности второго слоя.

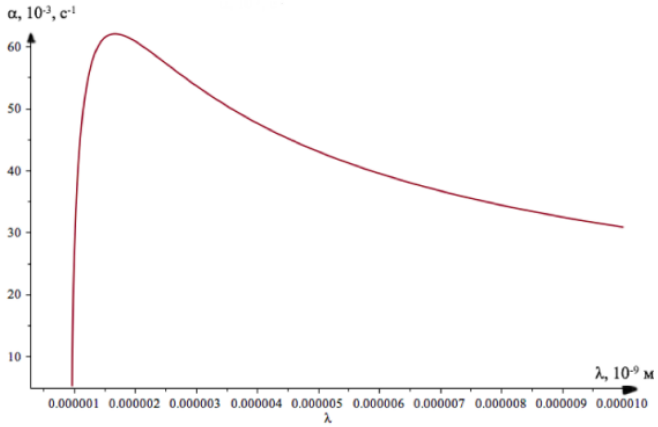


Рис. 1. – Зависимости инкремента α от длины волны λ для покрытия системы Ti-Nb при значении зарядного напряжения равного 1,8 кВ

Необходимо отметить, что значения длин волн, при которых реализуется максимум декремента λ_m, составляют *X* мкм, что соответствует эксперименту [3]. В рассматриваемом (при $U = 1{,}8$ кВ) случае значение λ_m для электровзрывных покрытий на основе ниобия 1,59 мкм.

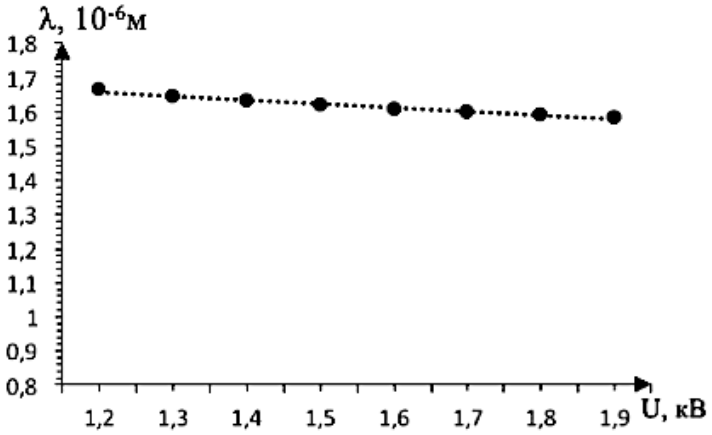


Рис. 2. – зависимость длины волны для покрытия от зарядного напряжения

Была установлена прямая линейная зависимость длины волны от зарядного напряжения. Теоретически показано, что эффект перемешивания будет заметен при воздействии пары ниобий – титан.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-32-00075 мол_а «Биоинертные электровзрывные покрытия систем Ti-Nb и Ti-Zr для медицинских имплантатов».

Выражение благодарности. Автор тезисов благодарит научного руководителя доктора технических наук, доцента Романова Дениса Анатольевича и кандидата технических наук, доцента Невского Сергея Андреевича.

Список литературы:

1. Mohsin T.M., Zahid A K., Geetha M., Arshad N S. Influence of thermomechanical processing on biomechanical compatibility and electrochemical behavior of new near beta alloy, Ti-20.6Nb-13.6Zr-0.5V // International Journal of Nanomedicine – 2015. – Т. 10. – С. 233-235.
2. Будовских Е.А., Громов В.Е., Иванов Ю.Ф. Электровзрывное напыление износо- и электроэрозионностойких покрытий // Изд-во ООО «Полиграфист» – 2014. – 203 С.
3. Багаутдинов А.Я., Будовских Е.А., Иванов Ю.Ф., Громов В.Е. Физические основы электровзрывного легирования металлов и сплавов // Новокузнецк: СибГИУ, – 2007. – 297 С.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА АНИОН – ЗАМЕЩЕННОГО СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ

Хайрутдинова Д.Р.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, e-mail: dvdr@list.ru

Одним из современных подходов лечения инфекций костной ткани является создание новых кальцийсодержащих композиционных цементных материалов, способных выполнять роль носителей лекарственных средств (НЛС).

При разработке цементных материалов, играющих роль НЛС, возникает ряд сложностей: недостаточная прочность цемента и сложность достижение нейтрального уровня pH. Высокая прочность необходима для сохранения формы имплантата во время регенерации костной ткани. Для получения прочных кальцийфосфатных цементов должна проходить кислотно-щелочная реакция, что может приводить к разрушению лекарственного средства и потери его антимикробных свойств. Для достижения поставленных задач (высокая механическая прочность и нейтральный pH) является создание НЛС с регулируемой микроструктурой (в том числе пористостью), обеспечивающей контролируемую кинетику выделения лекарственного препарата [1]. В качестве такого материала может выступать сульфат кальция, в котором процесс цементирования происходит за счет перекристаллизации в результате взаимодействия с водой.[2] При этом pH остается нейтральным и образуется каркас с плотно связанными между собой частицами.

Работа направлена на разработку и исследование анион - замещенного сульфата кальция с возможностью регулирования его растворимости.

Синтез замещенных порошковых материалов проводили механохимическим методом с различным соотношением компонентов, с котором замещали сульфат – группы на карбонат- группы (табл.1).

Табл. 1 - Составы синтезированных материалов

Номер¤	Степень·замещения,·мол.·%¤	Формула·соединения¤
1¤	0¤	$Ca(SO_4)_2$¤
2¤	5¤	$Ca(SO_4)_{0,95}(CO_3)_{0,05}$¤
3¤	10¤	$Ca(SO_4)_{0,9}(CO_3)_{0,1}$¤
4¤	20¤	$Ca(SO_4)_{0,8}(CO_3)_{0,2}$¤

Полученные после синтеза порошки фильтровали и сушили при температуре 160°С в течение 12 часов. Исследования рентгенофазового анализа показали, что основной фазой для всех порошков является полуводный сульфат кальция $CaSO_4*0,5H_2O$ (рис. 1)

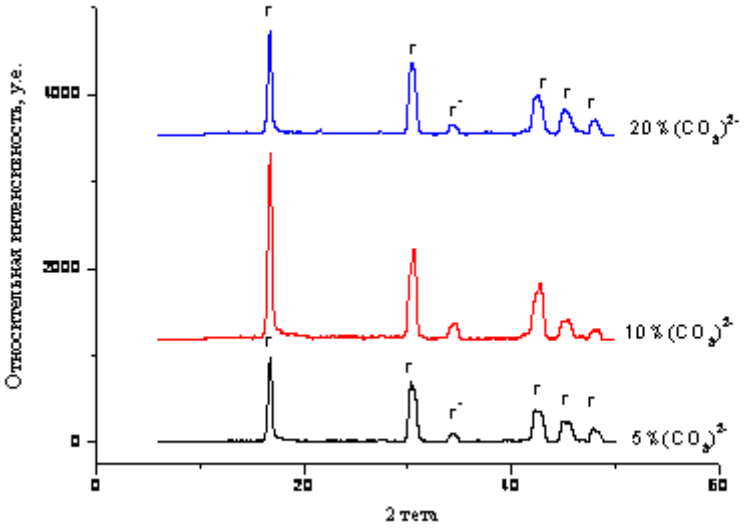


Рис. 1 - Дифрактограммы синтезированных порошковых материалов, где Г – полуводный сульфат кальция.

Исследования растворимости синтезированных порошков показали, что с увеличением степени замещения растворимость снижается, а именно 0 мол.%– 0,37 (чистый гипс), при 5 мол.% - 0,743, при 10 мол.% - 0,685, при 20 мол.% - 0, 683.

Благодарность научному руководителю к.т.н. в.н.с. Смирнову В.В., зав. лаб. №20 чл. – корр. РАН Баринову С.М.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 18-03-00429а.

Список литературы:

1. V. V. Smirnov, M. A. Goldberg, D. R. Khairutdinova, O. S. Antonova, S. V. Smirnov, A. A. Konovalov, S.M. Barinov. Synthesis and Properties of Bone Cement Materials in the Calcium Phosphate – Calcium Sulfate System//Inorganic Materials. 2017. Vol. 53, No. 10, p. 1075 –1079.

2. M.V. Thomas, D.A. Puleo. Review: calcium sulfate: properties and clinical applications // J Biomed Mater Res B. 2008. Vol.88, p. 597–610.

СОЗДАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ БИОСОВМЕСТИМОГО СПЛАВА Ti-Mo-Ta ДЛЯ МЕДИЦИНСКИХ ИМПЛАНТОВ

Царева А.М.

Россия, Москва, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, alyo.tsaryowa2012@yandex.ru

В настоящее время металлы и сплавы являются одними из перспективных материалов для применения их в качестве медицинских имплантатов [1]. Ti и сплавы на его основе обладают рядом необходимых свойств, а именно: высокая механическая прочность, биосовместимость, коррозионная стойкость в жидкой среде организма и низкий модуль упругости [2].

Сплав Ti6Al4V является одним из первых биоматериалов на основе титана для применения в качестве имплантатов [3], и до сих пор является одним из наиболее часто используемых материалов для этой цели благодаря его лучшим коррозионным свойствам и механическим характеристикам по сравнению с чистым титаном и с некоторыми сплавами на его основе [4]. Однако, существует огромный недостаток сплава Ti6Al4V, связанный с цитоксичным эффектом, который вызван выбросами ионов алюминия и ванадия, которые являются ядовитыми и неблагоприятно влияют на здоровье человека [5-

6]. Стоит отметить, что Ti6Al4V имеет более высокий модуль упругости по сравнению с костной тканью, что провоцирует эффект защиты от стресса, который вызывает резорбцию кости, соприкасающейся с имплантатом, что в свою очередь приводит к выходу его из строя [7-8].

Современные исследования, касающиеся титановых сплавов, направлены на решения механических и биологических недостатков. Многие работы были сосредоточены на сплавах β- Ti с нетоксичными элементами [3-4, 7-8].

Таким образом, целью данной исследовательской работы является создание биосовместимого сплава Ti-Mo-Ta с низким модулем упругости для медицинских имплантатов, а также подбор состава с оптимальным комплексом механических, биологических и физико-химических свойств. Mo и Ta являются β-стабилизаторами для титановых сплавов. По сравнению с титановыми сплавами α- и (α+β) – типа β-титан имеет объемно-центрированную кубическую решетку, где атомы Ti не плотно упакованы. Стоит отметить, что эти элементы являются биосовместимыми и не вызывают аллергических реакций [9].

Выражаю благодарность: к.т.н. Севостьянову М.А. и к.т.н. Насакиной Е.О.

Список литературы:

1. Hee YoungKim, ShuichiMiyazaki Chapter 2 - Shape Memory Effect and Superelasticity, Ni-Free Ti-Based Shape Memory Alloys, 2018, p. 53-81.
2. Nguyen P., Won D., Kim B. et al. The effect of two-step surface modification for Ti-Ta-Mo-Zr alloys on bone regeneration: An evaluation using calvarial defect on rat model, Applied Surface Science, 2018, 442, p.630-639.
3. L.M.EliasaS., G.Schneidera, S.Schneidera et al. Microstructural and mechanical characterization of biomedical Ti–Nb–Zr(–Ta) alloys, Materials Science and Engineering: A, 2006, 432, p. 108-112.
4. Jairo M. Cordeiro, ThamaraBeline, Ana Lúcia R.Ribeiro et al. Development of binary and ternary titanium alloys for dental implants, Dental Materials, 2017, 33, p.1244-1257.
5. Hilary Afeseh Ngwa, Arthi Kanthasamy, Vellareddy Anantharam et al. Vanadium induces dopaminergic neurotoxicity via protein kinase Cdelta dependent oxidative signaling mechanisms: Relevance to etiopathogenesis of Parkinson's disease, Toxicology and Applied Pharmacology, 2009, 240, p.273-285.
6. Davide Zaffe, Carlo Bertoldi, UgoConsolo Accumulation of aluminium in lamellar bone after implantation of titanium plates, Ti–6Al–4V screws, hydroxyapatite granules, Biomaterials, 2004, 25, p. 3837-3844.
7. S.X.Liang ,X.J.Feng, L.X.Yin et al. Development of a new β Ti alloy with low modulus and favorable plasticity for implant material, Materials Science and Engineering: C, 2016, 61, p. 338-343.
8. Y. Guo, D. Chen, W. Lu et al. Corrosion resistance and in vitro response of a novel Ti35Nb2Ta3Zr alloy with a low Young's modulus, Biomed. Mater, 2013, 8.
9. .Delvata E., Gordina D.M., Gloriant T.and et al. Microstructure, mechanical properties and cytocompatibility of stable beta Ti–Mo–Ta sintered alloys, Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2008, 1, p.345-351.

ГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭФИРЭФИРКЕТОНА ДЛЯ РЕКОНСТРУКТИВНОЙ ХИРУРГИИ

Чубрик А.В.

Россия, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», chubrix@ya.ru

Введение

Материалы, используемые в реконструктивной хирургии, должны обладать набором специальных свойств для успешной имплантации и последующей интеграции в организме человека. К ним относятся биосовместимость, возможность остеоинтеграции и васкуляризации, а также близость физико-механических свойств имплантата свойствам нативной костной ткани.

Несоответствие физико-механических свойств современных имплантатов свойствам реальной человеческой кости является причинами активного развития полимерных костных имплантатов. С точки зрения биомеханики, оптимальный имплантат по своим свойствам должен быть подобен живой ткани, то есть обладать эластичностью [1], что может быть обеспечено свойствами и архитектурой используемого полимерного материала.

Одним из наиболее перспективных полимеров для реконструктивной хирургии с механобиологической точки зрения является полиэфирэфиркетон (ПЭЭК) [2]. ПЭЭК может

использоваться для изготовления гибридных конструкций, имитирующих структуру кортикальной и трабекулярной кости путем добавления порообразующего компонента (NaCl) [3], регулируя размеры частиц которого можно получать требуемый размер пор и пористость, достаточные для успешной остеоинтеграции и минерализации.

Однако, возникает необходимость улучшения биоактивности полученных имплантатов. Гидроксилапатит (ГАП) и его модифицированные формы являются основным компонентом человеческих костей (до 70 масс. %) и применяются в медицине как элементы, способствующие реминерализации. Использование данного минерального компонента в матрице биоинертного ПЭЭК является одним из путей повышения биоактивности имплантатов.

Цель исследования

Целью данной работы является разработка методов получения биосовместимых имплантатов на основе ПЭЭК, состоящих из сплошного внешнего слоя ПЭЭК, имитирующего кортикальную часть кости, и внутреннего пористого ПЭЭК с пористостью 80 %, соответствующими размерами пор для имитации трабекулярной кости и добавлением ГАП для улучшения биоактивности.

Материалы и методы

В качестве полимерной матрицы нерезорбируемого имплантата используется ПЭЭК (18,1 об. %), являющийся биосовместимым, инертным, химически и термически устойчивым. Для улучшения биоактивности используется биоактивная керамика ГАП (1,9 об. %), являющаяся основным минеральным компонентом костной ткани. В качестве порообразующего компонента используется соль NaCl (80,0 об. %). Конечное содержание ГАП в пористом материале – 20 масс. %.

В данной работе используется несколько диапазонов размеров частиц соли NaCl: 40-75 мкм (30 масс. %) и 106-200 мкм (70 масс. %), отсеянных с использованием вибросита. Основная пористость формируется за счет крупной соли, малая же соль способствует увеличению площади поверхности пористого материала и созданию особого микрорельефа на поверхности крупных пор.

Для равномерного распределения ГАП в матрице ПЭЭК используется высокоэнергетическая механоактивационная обработка в мельнице шарового планетарного типа, способствующая дезагрегации и диспергированию частиц ГАП. На следующем этапе происходит добавление соли в низкоэнергетическом режиме для исключения ее измельчения. Размер частиц соли определяет размер пор.

Формирование внешней сплошной (кортикальной) части гибридного имплантата осуществляется методом термопрессования ПЭЭК в цилиндрической пресс-форме и высверливанием внутренней полости на токарном станке. Формирование внутренней пористой (трабекулярной) части имплантата проводится повторным термопрессованием цилиндрической сплошной части, заполненной смесью ПЭЭК/ГАП/NaCl, а обессоливание - промывкой в ультразвуковой ванне.

Исследование структурных характеристик материала имплантата осуществляется методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и микрокомпьютерной томографии (микро-КТ).

Исследование механических характеристик на сжатие полученных сплошных и пористых ПЭЭК и ПЭЭК/ГАП образцов осуществляется на универсальной испытательной машине в соответствии с международным стандартом ISO 604:2002.

Результаты и обсуждение

Формирование гибридной структуры, состоящей из внешней сплошной и внутренней пористой частей, позволяет получать имплантаты, имитирующие кортикальную и трабекулярную кость.

Микроскопические исследования с использованием СЭМ, приведенные на рисунке 1, показали, что структура образцов с 80 % пористостью близка к нативной кости, преимущественный размер пор лежит в диапазоне 100–200 мкм, что подтверждает эффективность низкоэнергетического смешивания смеси ПЭЭК/ГАП/NaCl в мельнице шарового планетарного типа. Более того, добавление NaCl в диапазоне 40–75 мкм способствует образованию развитого микрорельефа на поверхности пор. Полученный рельеф должен способствовать физической адгезии клеток на поверхность полимера. Микро-КТ показало необходимость использования механоактивации для получения образцов с равномерным распределением ГАП.

Результаты механических испытаний, представленные в таблице 1, позволяют сделать вывод, что используемые материалы и методики обеспечивают достаточно близкие механические свойства для имитации кортикальной и достаточные для имитации трабекулярной кости. Использование ГАП в матрице ПЭЭК приводит к увеличению модуля упругости и снижению предела текучести. Однако, в области существования трабекулярной кости материалы ведут себя схоже. Модуль упругости

сплошного ПЭЭК (9 ГПа) близок к человеческой кортикальной костной ткани (11-25 ГПа), однако, существуют методики его повышения до 18 ГПа, что открывает перспективы развития направления.

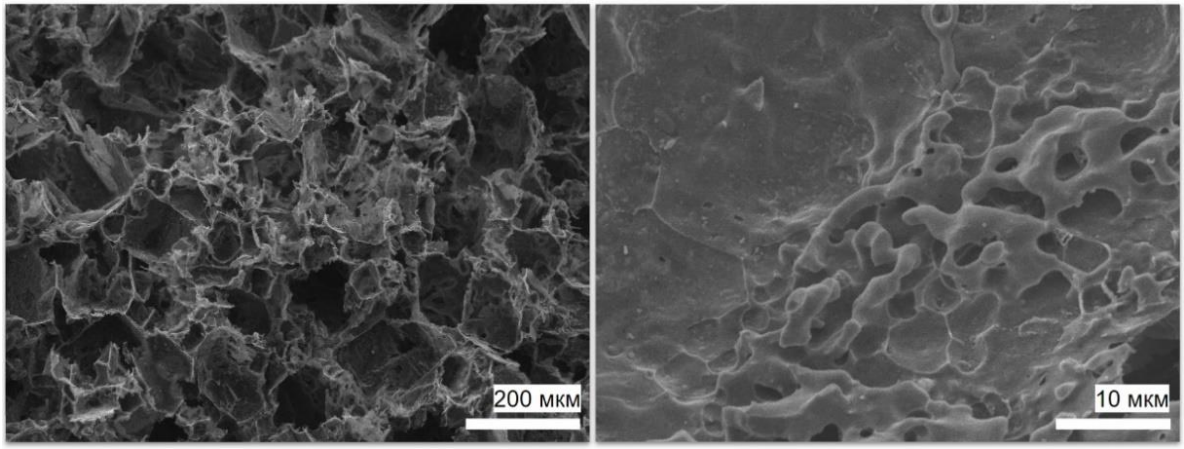


Рис. 1. – Микрофотография СЭМ пористого образца и микрорельефа пор

Табл. 1. – Результаты механических испытаний на сжатие

Материал	Тип материала	Модуль Юнга, ГПа	Предел текучести, МПа
ПЭЭК	сплошной	9,07 ± 0,27	129,75 ± 7,28
ПЭЭК	пористый	0,22 ± 0,01	1,98 ± 0,17
ПЭЭК/ГАП	пористый	0,24 ± 0,01	1,71 ± 0,07

Заключение

Данная методика позволяет получать гибридные материалы на основе ПЭЭК с повышенной биоактивностью, имитирующие структуру и механические свойства нативной человеческой костной ткани, что может использоваться для создания имплантатов для нагруженных расширенных дефектов.

Выражение благодарности

Выражается благодарность научному руководителю работы к.ф.-м.н. Сенатову Ф.С. и консультанту – профессору, д.б.н. Карягиной А.С.

Работа выполнена при поддержке РНФ “Разработка новых имплантируемых материалов с rhBMP-2 и эритропоэтином для реконструктивной хирургии” (грант № 16-15-00133)

Список литературы:

1. Хлусов И. А. Х55 Основы биомеханики биосовместимых материалов и биологических тканей: учебное пособие // Хлусов ИА, Пичугин ВФ, Рябцева МА–Томск: Издательство Томского политехнического университета. – 2007.- С. 59-70, 73-79.
2. Steven M. Kurtz PEEK Biomaterials Handbook // Steven M. Kurtz - Elsevier Inc., USA, 2012. - P. 16-21, 26-31, 81-91.
3. Senatov F. S. et al. Comparative analysis of structure and mechanical properties of porous PEEK and UHMWPE biomimetic scaffolds // Materials Letters. – 2019. – V. 239. – P. 63-66.

ФОРМИРОВАНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ МОДИФИКАЦИЙ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ В УСЛОВИЯХ ВАРЬИРУЕМЫХ ПАРАМЕТРОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Шалина Е.П.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, e-mail: ev.shalina@mail.ru

В широком спектре материалов, используемых для восстановления дефектов костной ткани, предпочтение отдается изучению дикальцийфосфата дигидрата (ДКФД) и октакальцийфосфата (ОКФ). Основными преимуществами их использования являются высокие остеоиндуктивные свойства и согласующиеся между собой скорость резорбции и кинетика образования ткани de novo. Создание объемных керамических материалов на основе низкотемпературных фосфатов кальция (ФК) является

сложной задачей ввиду нестабильности таких соединений при температурах, превышающих физиологическую (37ºС). Применение стандартных подходов формования изделий, таких как прессование, точение, шликерное литье и др. с последующей термической обработкой, невозможно ввиду их разложения на более стабильные ФК.

Существует подход, основанный на трехмерном построении керамических имплантов, в основе которого лежат реакции трансформации ФК [1]. Данные реакции проводятся при температуре 35-37ºС и их результатом является трансформация высокотемпературного ФК – α - трикальцийфосфата (α-ТКФ) в ДКФД и ОКФ. Процесс получения трехмерной конструкции на основе ОКФ занимает минимум 336 часов. Ускорение процесса трансформации возможно за счет увеличении температуры проведения процесса и одновременного изменения давления в системе. Варьирование условий проведения процессов трансформации позволяет уменьшить количество стадий и сократить время получения материала.

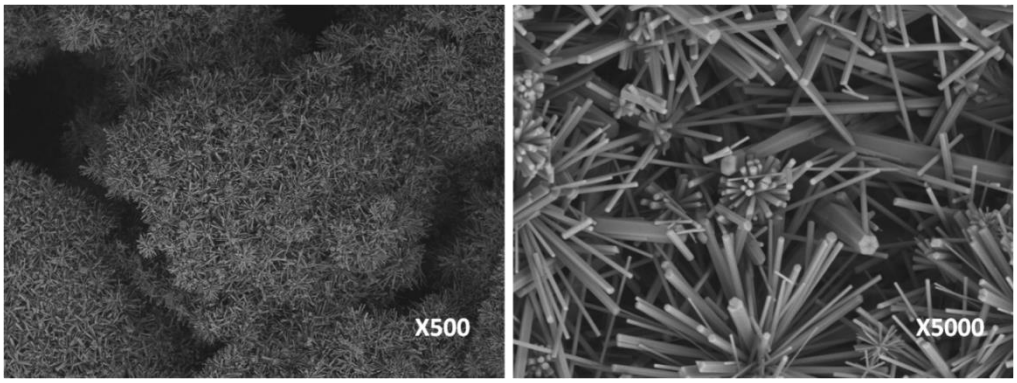


Рис. 1. - Микроструктура поверхности образца, полученного при 200 ºС

В данной работе проведено исследование влияния состава раствора и температуры проведения процессов трансформации при постоянном повышенном давлении на фазовый состав и микроструктуру конечного материала. Показано, что проведение процессов в интервале температур 100-200 ºС приводит к формированию различных структур на основе апатитоподобной фазы (рис.1), которые не могут быть получены при проведении высокотемпературной термообработки.

Автор выражает благодарность за руководство работой чл.-корр. РАН Комлеву В.С., чл.-корр. РАН С.М. Баринову; за помощь в работе сотрудникам лаборатории 20 ИМЕТ РАН: к.т.н. Федотову А.Ю., м.н.с. Смирнову И.В.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 18-33-20258 мол_а_вед “создание термодинамической модели формирования низкотемпературных фосфатов кальция на границе раздела фаз”.

Список литературы:

1. Komlev V.S., Popov V.K., Mironov A.V., Fedotov A.Yu., Teterina A.Yu., Smirnov I.V., Bozo I.Y., Rybko V.A. and Deev R.V. 3D printing of octacalcium phosphate bone substitutes // Front. Bioeng. Biotechnol. 2015. V.3. P.81-85.

АЗОТИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ АМОРФНОГО МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СПЛАВА $Zr_{46}Cu_{46}Al_8$ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКИ

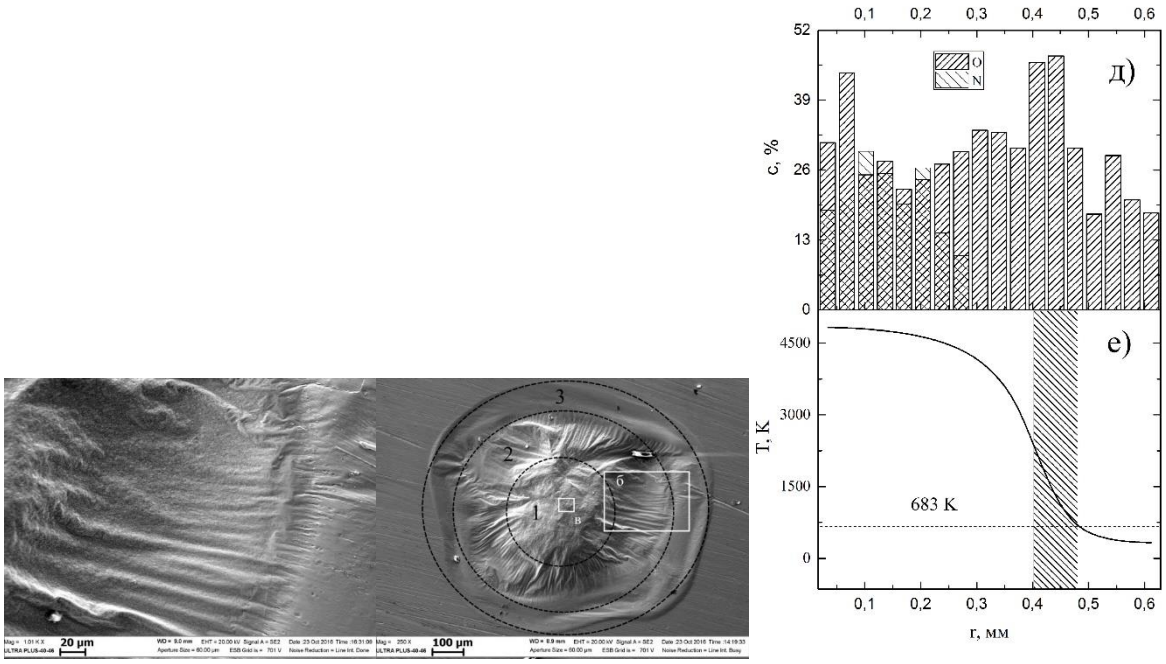
Шлыкова А.А.

Россия, ТГУ им. Г.Р. Державина, alexandra.shlykova@list.ru

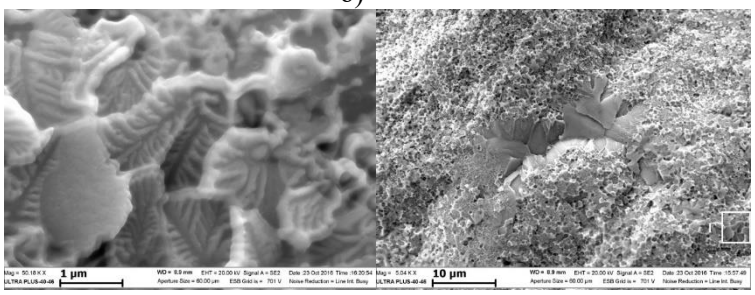
Циркониевые аморфные металлические сплавы (ЦАМС) благодаря своим превосходным механическим и коррозионным свойствам, а также биосовместимости нашли применение в клинической практике. Особенностью ЦАМС является высокая твердость, превышающая твердость традиционных кристаллических сплавов в 2-3 раза, низкая пластическая деформацию около 2% и низкий модуль упругости 70-80 ГПа, что обеспечивает наименьшую разницу между модулем упругости импланта и кости.

Методом автоэмиссионной сканирующей электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа исследовано влияние импульсного лазерного излучения на структуру приповерхностного слоя аморфного сплава $Zr_{46}Cu_{46}Al_8$. Температурное поле, возникающее в приповерхностном слое материала в результате действия лазерного излучения, рассчитано численным методом.

На рисунках 1 а-г представлены изображения кратера, полученного в результате лазерного воздействия. Центр кратера (Зона 1) покрыт дендритными кристаллами, размером 1-10 мкм. Зона 2 – зона столбчатых кристаллов и зона 3 зона термического влияния. Диаметр переплавленной области на ~100 мкм превышает диаметр лазерного пучка.



а) б)



в) г)

Рис. 1. - Поверхность образца в зоне лазерного воздействия: а) кратер, б) зона столбчатых кристаллов, в) и г) дендриты д) распределение кислорода (O) и азота (N) вдоль радиуса кратера; е) распределение температур по радиусу кратера в момент времени 3 мс (0 по оси r – центр кратера, заштрихованная область зона термического влияния (ЗТВ))

Компонентный состав, определенный вдоль радиуса кратера, представлен на рисунке 1д. Наибольший интерес вызывает наличие азота в центральной области кратера радиусом ~250 мкм от центра, а также высокое содержание кислорода на границе зоны проплавления.

На рисунке 1 е представлено распределение температуры по радиусу кратера, полученное в результате численного моделирования. На момент окончания импульса ($t = 3$ мс) максимальная температура достигла ~4500 K. Область вокруг кратера не затронутая лазерным излучением, но также нагретая в результате теплопроводности, составляет в ширину ~80 мкм (ЗТВ). Данная область ограничена температурой стеклования, составляющей для данного сплава 683 K.

Молекулярный азот при комнатной температуре не взаимодействует ни с одним металлом входящем в состав исследуемого сплава, и даже при 3000 K доля химически активного азота не

превышает 0.1 %. Только при температурах около 4000 K. образуется достаточное количество диссоциированного азота для осуществления химической реакции. Численное моделирование показало, что температура в кратере превышает 3000 K (рис. 2), следовательно, азот может начать реагировать с компонентами расплава и образовывать нитриды на поверхности аморфного сплава.

Используя данные численных расчетов и элементного состава, была выполнена оценка энергии активации оксидов и нитридов. Построение логарифма концентрации кислорода и азота от обратной температуры имеет линейную зависимость (рис. 2), что указывает на термоактивационный характер химических реакций. Вычисление энергии активации выполняли графическим способом по углу наклона зависимости $\ln c(1/T)$. Для нитридов циркония значение энергии активации образования составляет ~290 кДж/моль.

В тоже время вычисленная энергия оксидации циркония 2 кДж/моль на два порядка уступает ранее опубликованным значениям (ZrO_2 – 110-198 кДж/моль [1], CuO – 40-111 кДж/моль [2], Al_2O_3 – 156 кДж/моль [3]). О снижении активационной энергии ранее сообщалось и в работе [2] об оксидации меди при образовании поверхностных «усов».

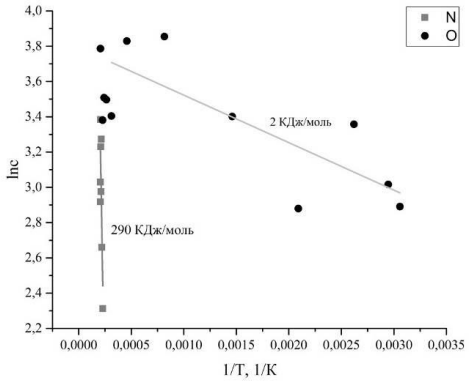


Рис. 2. - Определение энергии активации образования нитридов и оксидов

Полученные расчетные и экспериментальные данные могут быть полезны для создания нитридного покрытия на поверхности аморфных сплавов методом ПЛМ на воздухе. Это новая перспективная технология лазерной модификации, которая сейчас успешно применяется при обработке титана и титановых сплавов [4], для повышения коррозионной стойкости и изменения трибологических свойств поверхности.

Выражение благодарности

Автор выражает благодарность своему научному руководителю – Заслуженному деятелю науки РФ, д.ф.-м.н., профессору Федорову Виктору Александровичу.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 19-42-680001 «Исследование свойств поверхности аморфных металлических сплавов на основе Zr, их изменения при различных видах энергетических воздействий и оптимизация с целью использования в качестве биологических имплантов».

Список литературы:

2. Belle J., Mallett M. W. Kinetics of the high temperature oxidation of zirconium //Journal of the Electrochemical Society. – 1954. – Т. 101. – №. 7. – С. 339-342.

3. Zhu Y., Mimura K., Isshiki M. Oxidation mechanism of copper at 623-1073 K //Materials transactions. – 2002. – Т. 43. – №. 9. – С. 2173-2176.

4. Smeltzer W. W. Oxidation of aluminum in the temperature range 400–600° C //Journal of the electrochemical society. – 1956. – Т. 103. – №. 4. – С. 209-214.

5. Biswas A. et al. Laser surface treatment of Ti-6Al-4V for bio-implant application //Lasers in Engineering. – 2007. – Т. 17. – №. 1-2. – С. 59-73.

СЕКЦИЯ 5 «РАЗВИТИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОСНОВ НОВЫХ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ И ФОРМОВАНИЯ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ»

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКА ДВОЙНОГО КАРБИДА ТИТАНА-ХРОМА (Ti, Cr)C С МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ СВЯЗКОЙ МЕТОДОМ СВС ИЗ ГРАНУЛИРОВАННОЙ ШИХТЫ

Абзалов Н.И.

Россия, Черноголовка, Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН, abzalov396@mail.ru

Двойной карбид титана-хрома (Ti,Cr)C, сохраняя основные свойства карбида титана, обладает более высокой стойкостью к окислению за счет образования защитного слоя из оксида хрома Cr_2O_3. Для уменьшения хрупкости и повышения адгезии при напылении защитных покрытий в порошки на основе двойных карбидов титана-хрома вводится металлическая связка – Ni, Mo, NiCr, Cu и др.

Композиты на основе двойных карбидов могут быть получены методами порошковой металлургии, горячего изостатического прессования, искрового плазменного спекания, самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Среди этих методов СВС отличается сочетанием низкого энергопотребления, высокой скорости процесса, чистоте и однородности продукта, получаемого за один технологический цикл. Эти особенности СВС обусловлены плавлением отдельных компонентов исходной смеси в процессе синтеза, что приводит к самодиспергированию реагентов и повышению однородности продуктов синтеза.

В настоящей работе исследовали процесс СВС гранулированной смеси Ti-Cr-C с никельсодержащей связкой при различном соотношении компонентов и фазовый состав полученного продукта.

В данной работе для получения порошка двойного карбида титана-хрома с металлической связкой предлагается использовать вместо порошковой гранулированную шихту. Можно предположить, что использование гранулированной шихты позволит получить продукт в виде хрупкого спека, легко разделяемого на отдельные гранулы, размол которых до порошкообразного состояния будет менее энергозатратным. Это предположение основано на наших результатах, согласно которым при горении гранулированных составов Ti-C даже при наличии металлической связки гранулы сохраняют свои размеры и не спекаются друг с другом. Грануляция исходной смеси позволяет также нивелировать влияние разного содержания примесных газов и влаги в шихте и обеспечить стабильность свойств получаемых продуктов.

Гранулирование составов проводилось следующим образом. Предварительно исходная порошковая смесь перемешивалась в течение 4 ч в смесителе типа “пьяная бочка”. Затем к полученной смеси добавляли четырехпроцентный (масс.) раствор поливинилбутираля в этиловом спирте. Полученная после смешения пастообразная масса протиралась через сито с размером ячейки 1,25 мм. Для придания полученным частицам сферической формы они окатывалась на вращающейся горизонтальной поверхности. Затем частицы высушивались на воздухе в течение 10 ч и рассеивались на вибросите. В данной работе использовались гранулы с размерами 0.63-1.6 мм.

Состав исходных смесей, не содержащих связку, рассчитывался на получение конечного продукта 70%TiC/30%Cr3C2 (масс.). Также использовались смеси, содержащие 20% (масс.) никеля или нихрома-80%(70%TiC/30%Cr3C2)+20%Ni; 80%(70%TiC/30%Cr3C2)+20%Ni80Cr20; 80%(70%TiC/30%Cr3C2)+20%Ni60Cr40.

Рассмотрим влияние содержания металлической связки на фазовый состав продуктов синтеза для гранулированных смесей. Фазовый состав конечного продукта изучали с помощью дифрактометра ДРОН-3 с использованием монохроматического CuKα-излучения. Съемку дифрактограмм проводили в режиме шагового сканирования в интервале углов $2\theta = 20 \div 80^\circ$ с шагом съемки 0.2°. Полученные дифрактограммы анализировали с использованием базы данных PDF-2. РФА продуктов горения смеси 70%TiC/30%Cr3C2 показал, что продукт представляет собой двойной карбид титана-хрома (Ti,Cr)C с небольшой долей TiC (рис.1). При добавлении 20% (масс.) Ni (смесь 80%(70%TiC/30%Cr3C2)+20% Ni) фазовый состав изменяется (рис. 1,b): появляются фазы карбидов хрома и нихрома. Пики основной фазы (Ti,Cr)C смещаются в сторону меньших углов, что, в соответствии с литературными данными, говорит об уменьшении содержания хрома в двойном карбиде (Ti,Cr)C. В увеличенном масштабе смещение одного из пиков фазы (Ti,Cr)C при различном составе связки (сверху вниз a,b,c,d) показано

на том же рисунке вверху. Присутствие фазы нихрома показывает, что часть хрома оказалась связана с никелем.

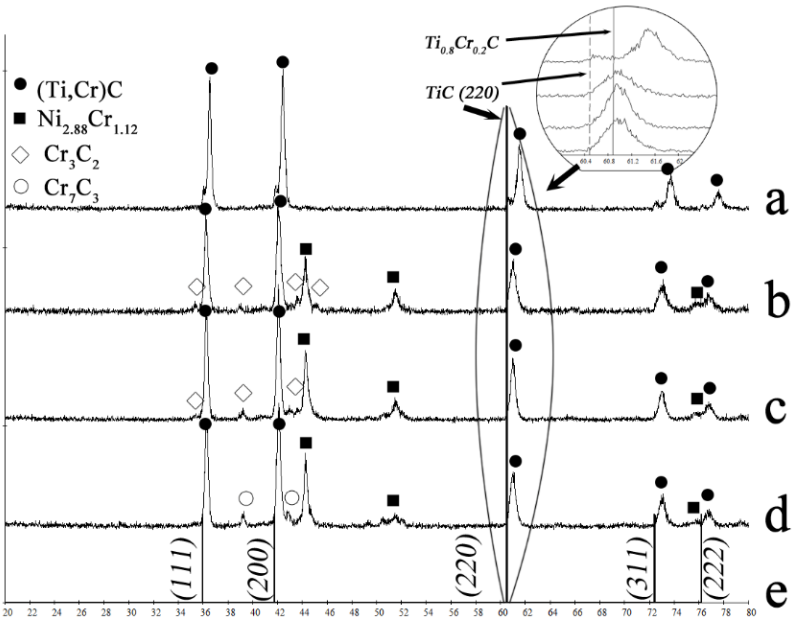


Рис. 1. Результаты РФА продуктов синтеза гранулированных смесей на основе состава 70%(Ti+C)/30%(3Cr+2C): a – 70%(Ti+C)/30%(3Cr+2C), b – 80%(70%TiC/30%Cr3C2)+20% Ni, c – 80%(70%TiC/30%Cr3C2)+20%Ni80Cr20 , d –80%(70%TiC/30%Cr3C2)+20%Ni60Cr40 . На рис. 1e указано положение фазы TiC. В увеличенном масштабе смещение одного из пиков фазы (Ti,Cr)C (сверху вниз a,b,c,d) показано в круге вверху.

Образец с металлической связкой, синтезированный из гранулированной шихты, можно было измельчить до порошкообразного состояния как вручную (в ступке), так и с помощью пресса при давлении ~ 25 кгс/см2 (рис. 2b). Продукты горения порошковых смесей дробились без использования пресса только в тех случаях, когда смесь не содержала связку. Образцы, содержащие металлическую связку, представляли собой прочный спек (рис. 2c), который удалось раздробить на куски размером ~ 5 ÷ 10 мм только при помощи пресса (давление ~ 25 кгс/см2) (рис. 2d). Дальнейшее дробление до частиц размером 1-2 мм потребовало давления ~ 125 кгс/см2 (рис. 2e).

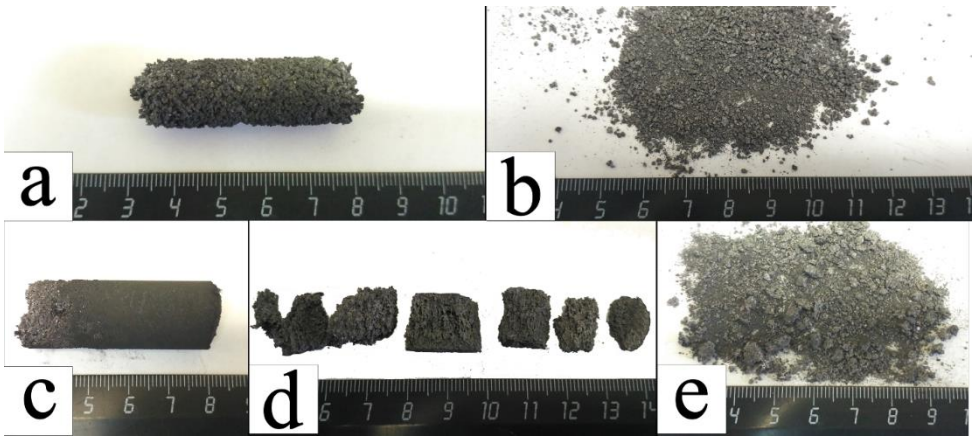


Рис. 2. Внешний вид продуктов горения гранулированной и порошковой смесей. a – образец после синтеза из гранулированной смеси, b – результат разрушения образца (a) с усилием 700 кгс (~ 25 кгс/см2), c - образец после синтеза из порошковой смеси, d – результат разрушения образца (c) с усилием 700 кгс (~ 25 кгс/см2), e – результат разрушения образца (c) с усилием 3532 кгс (~ 125 кгс/см2).

Работа выполнена при участии РЦКП ИСМАН. Автор выражает благодарность Б.С. Сеплярскому и Р.А. Кочеткову за активное участие в проведенных исследованиях и обсуждении полученных результатов.

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ MAX-МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМЫ Ti-Al-C В РЕЖИМЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

Аверичев О.А.

Россия, Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук, chegoleg@mail.ru

Материалы на основе MAX-фазы представляют собой термодинамически стабильные слоистые тройные соединения, сочетающие в себе свойства металлов (электро- и теплопроводность, высокий модуль упругости, высокую обрабатываемость) и керамики (жаростойкость, низкий удельный вес, теплостойкость) [1,2]. В данной работе представлено изучение структурообразования и формования композиционных материалов и изделий из таких материалов при использовании метода СВС-экструзии. Рассмотрены физико-химические и технологические основы получения цилиндрических длинномерных изделий из материалов системы Ti-Al-C, а именно на основе MAX-фазы, методом СВС-экструзии с содержанием целевого продукта до 90% масс.

Задача получения готовых изделий методами высокотемпературного пластического деформирования (в частности, экструзией) для данного класса соединений является затруднительной в силу особенностей макропластического течения MAX-материалов после синтеза. В частности, известны работы по получению изделий малых габаритных размеров: l = 40 мм, d=3-4 мм [3]. Путем применения методов математического моделирования процесса экструзии горячих продуктов синтеза через фильеру, построения температурных полей в пресс-форме, образце и пресс-остатке, построения ряда значений длин экструдируемой части от ряда значений исходных технологических параметров процесса, габаритные размеры экструдированных образцов удалось увеличить до: l > 100 мм, d = 8-10 мм, при сохранении однородности микро- и макроструктуры по всей длине и сечению образца, рисунок 1.

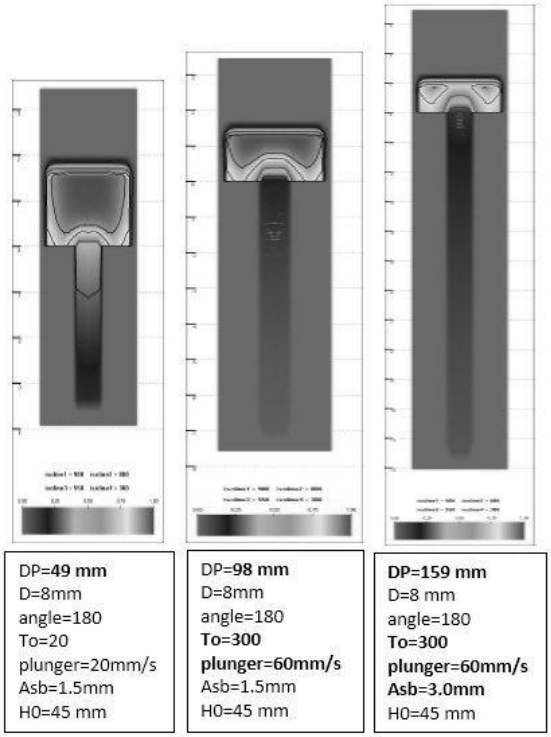


Рис.1. – Моделирование длины выдавленной части электродного материала от распределения температурных полей в процессе СВС-экструзии

Для достижения указанных значений впервые была разработана и изготовлена соответствующая прессовая оснастка, рассчитаны и опробованы подходы для получения гомогенных по составу и бездефектных образцов заданного размера. Рассматриваемая в данной работе система Ti-Al-C различных стехиометрических составов была изучена всесторонне и испытана на физико-химические

и механические свойства. Проведен анализ фазообразования MAX-фазы методом динамической рентгенографии – метод, позволяющий в режиме реального времени наблюдать эволюцию фаз при прохождении самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. При помощи тепловой математической модели СВС-экструзии образцов для системы Ti-Al-C была проведена оценка областей оптимальных значений технологических параметров, при которых полнота выдавливания изделий максимальна, а распределение температуры и плотности по объему материала однородно. Данный подход обеспечивает досрочное, на этапе моделирования, попадание в так называемые «интервалы живучести» синтезированного материала при СВС-экструзии, благодаря чему исчезает необходимость проведения долгих и дорогостоящих экспериментов.

Полученные длинномерные электродные материалы были испытаны лабораторными методами на физико-химические свойства. Образцы подвергались высокотемпературной коррозии на воздухе при 900 °С в течение 16 ч и продемонстрировали жаростойкость выше, чем у никелевого жаропрочного сплава ЭП 741НП. Испытания при 950°С в течение 10 часов показали, что стойкость к окислению образцов на основе MAX-фазы находится на уровне нержавеющей стали. Испытания образцов на тройное термоциклирование показали отсутствие трещин, макропор, каверн, расслоений и других дефектов по всей длине и объему. Измерение высокотемпературного удельного электросопротивления показало, что для образцов различных составов его значение при комнатной температуре составляет от 5 до 40 мкОм*см, а с увеличением температуры до 900 °С и с течением времени возрастает до 18 - 155 мкОм*см, в зависимости от стехиометрического состава.

Стоит отметить, что высокотемпературное пластическое формование в данной работе реализуется по наиболее благоприятной схеме напряженного состояния, при котором деформирование горячих продуктов синтеза происходит по трем осевым направлениям одновременно. Благодаря этому происходит уплотнение, измельчение и консолидация материала на выходе из формующей матрицы. Более того, данная схема позволяет за 10-20 секунд технологического процесса формовать готовые электроды заданной формы из порошковых материалов заданного состава. Преимущества данного метода, по сравнению с традиционным спеканием, заключаются не только в скорости получения готового изделия и энергоэффективности, но также и более высокой чистоте конечного продукта за счет дегазации синтезируемого материала во время экструзии. В результате можно говорить о принципиально новом лабораторном методе получения электродов из шихтовых заготовок в одну технологическую стадию, не прибегая к традиционным методам порошковой металлургии.

Список литературы:

1. Zhang Z., Lim S.H., Lai D., Tan S., Koh X., Chai J., Wang S., Jin H., Pan J., Probing the oxidation behavior of Ti_2AlC MAX phase powders between 200 and 1000 ◦C. J. Eur. Ceram. Soc. 37 (2017), pp. 43-51.
2. Basu S., Obando N., Gowdy A., Karaman I., Radovica M. Long-Term Oxidation of Ti_2AlC in Air and Water Vapor at 1000–1300 °C Temperature Range // J. Electrochem. Soc. 2012, 159(2) pp. 90-96.
3. Yang C., Wang F., Ai T., Zhu J. Microstructure and mechanical properties of in situ TiAl/Ti_2AlC composites prepared by reactive hot pressing // Ceramics Int. 40 (2014), pp. 8165-8171.

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУР СИСТЕМЫ АЛЮМИНИЙ-БОР

Асташов А.Г.
Россия, ИМЕТ РАН, alexey.astashov@gmail.com

В настоящее время применение наноразмерных структур является основным трендом в разработках и создании новых высокоэнергетических материалов различного назначения, обеспечивающим значительное повышение их энергетических и эксплуатационных характеристик.

Бориды алюминия рассматриваются как альтернатива использованию элементарного бора, обеспечивающие высокие энерговыделение, скорость горения и полноту сгорания топлива, предполагается также возможное проявление синергетического эффекта при совместном окислении алюминия и бора. Получение наноразмерных структур боридов алюминия является первой стадией в создании новых энергетических наноматериалов различного назначения.

Целью проведенного исследования является разработка физико-химических основ нового эффективного синтеза наноразмерных структур системы Al–B в термической плазме электродугового плазмотрона для создания высокоэнергетических наноматериалов на их основе.

Для проведения экспериментальных исследований использовалась многофункциональная плазмохимическая установка ИМЕТ РАН на базе электродугового плазмотрона номинальной мощностью 25 кВт при использовании в качестве плазмообразующих газов аргона, водородно-аргоновых и азотно-аргоновых смесей. Установка оснащена необходимыми системами КИП, обеспечивающими управление плазменными процессами. Базовым вариантом плазменного реактора для проведения синтезов нанопорошков системы Al-B являлся реактор с ограниченным струйным течением.

Получаемые порошки подвергались комплексному анализу физико-химических свойств, включающему в себя рентгенофазовый анализ (РФА), электронную микроскопию (SEM, TEM), определение удельной поверхности, элементный химический анализ (азот, углерод).

Проведены термодинамические расчеты составов и энерготехнологических характеристик процессов в системах Al-B-Ar, Al-B-H-Ar и Al-B-H-N-Ar в диапазоне температур 300–5000 К применительно к рассматриваемым в проекте вариантам синтеза компонентов системы Al-B.

Проведены экспериментальных исследований синтеза наноструктур при взаимодействии порошков Al и B в плазме азота, водородно-аргоновых и водородно-азотных смесей. Проведены экспериментальные исследования получения наноструктур в условиях плазменного синтеза при взаимодействии порошка Al с бораном B_2H6 и бораном аммиака BNH_6 в аргон-азотной плазме. Идентифицированы продукты синтеза, полученные в виде наноразмерных продуктов.

Проведен комплексный анализ физико-химических свойств полученных наноразмерных продуктов (фазовый и химический состав, морфология и дисперсность).

Экспериментально определено влияние параметров плазменных процессов и их организации на выход и физико-химические свойства получаемых продуктов. Экспериментально определены диапазоны возможного изменения физико-химических свойств продуктов реакций в условиях плазменных процессов. Представленные экспериментальные исследования процессов, частью работы, направленной на разработку физико-химических основ эффективного синтеза наноразмерных структур системы Al-B в термической плазме, генерируемой в электродуговом плазмотроне.

Автор выражает благодарность сотрудникам лаборатории № 16 ИМЕТ РАН за помощь в постановке и проведении исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант №16-29-01045.

ВЛИЯНИЕ КОНСТРУКТИВНЫХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА СФЕРОИДИЗАЦИИ МИКРОПОРОШКОВ НАНОКОМПОЗИТОВ СИСТЕМЫ W-Ni-Fe В ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЛАЗМЕ ЭЛЕКТРОДУГОВОГО РАЗРЯДА

Дорофеев А.А.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, ale369967795ksey@yandex.ru

Сферические микропорошки с нано- и субмикронной структурой привлекают большое внимание возможностью значительного повышения функциональных и эксплуатационных характеристик получаемых материалов и изделий на их основе [1-3].

Эффективным подходом к получению таких наноструктурных микропорошков со сферической формой частиц является процесс плазменной сфероидизации микрогранул, состоящих из наночастиц [4]. Получение нанопорошка системы W-Ni-Fe (состава ВНЖ-90) реализуется восстановлением смеси порошков оксидов этих металлов в водородосодержащей плазме с использованием реактора струйного типа на установке плазмохимического синтеза нанопорошков ИМЕТ РАН. Индустриально используемым методом получения нанопорошковых гранул размером 20-60 мкм является распылительная сушка суспензий на основе наночастиц. Однако в проведенных лабораторных экспериментальных исследованиях для получения микрогранул применялась технология прессования сухого нанопорошка с последующим размолом и ситовой классификацией.

Экспериментальные исследования сфероидизации гранулированного нанопорошка системы W-Ni-Fe выполнены на лабораторной плазменной установке обработки порошковых материалов ИМЕТ РАН. Процесс сфероидизации осуществляется за счет нагрева и расплавления микрогранул, вводимых в плазменный поток транспортирующим газом. При охлаждении высокотемпературного газодисперсного потока в объеме реактора с водоохлаждаемыми стенками происходит кристаллизация частиц в шарообразном виде. Получаемые частицы осаждаются в коническом днище и на стенках

реактора, частично выносятся на рукавный фильтр и собираются в приемных бункерах целевого продукта.

Данный процесс обеспечивает получение порошков микронного диапазона размеров со сферической формой частиц с высокой степенью сфероидизации, большой насыпной плотностью и хорошей текучестью, необходимых для применения в качестве исходного сырья в быстроразвивающихся технологиях аддитивного производства, в частности одного из направлений 3D-печати – селективного лазерного плавления [5].

При выполнении исследований изменялись технологические параметры процесса: энтальпия плазменной струи, состав и расход плазмообразующего газа, а также конструктивные параметры: способы введения порошкового сырья в плазму, диаметр и температура стенки реактора. Физико-химический анализ получаемых сферических микропорошков включал в себя измерение распределения частиц по размерам методом лазерной дифракции, определение морфологии порошка с использованием электронной и оптической микроскопии, выполнялась статистическая обработка полученных изображений.

В результате выполненных экспериментов по обработке в плазме микрогранул ВНЖ-90 была установлена возможность получения порошка со сферической формой частиц со степенью сфероидизации до 95% (рис. 1) и субмикронной структурой частиц, характеризуемой средним размером зерна в диапазоне 0,5-1,5 мкм (рис. 2). Было установлено, что при определенных режимах возможно образование пор в обрабатываемых частицах (рис. 3). Было показано, что увеличение времени пребывания частиц в высокотемпературной зоне не способствует уменьшению их внутренней пористости. Радикальное снижение пористости было достигнуто при пониженной энтальпии плазменной струи и изменении режима формирования частиц при переходе от жидкофазного к твердофазному механизму спекания частицы (рис. 4). Степень сфероидизации частиц при этом уменьшалась, однако насыпная плотность и текучесть порошка не ухудшались, что делает возможным использование данного подхода для изготовления опытных партий порошка для использования в аддитивных технологиях.

Автор выражает благодарность научному руководителю к.т.н. Самохину А. В., сотрудникам лаборатории ИМЕТ РАН №16 Фадееву А. А., Синайскому М. А. за помощь в постановке задачи и проведении исследований.

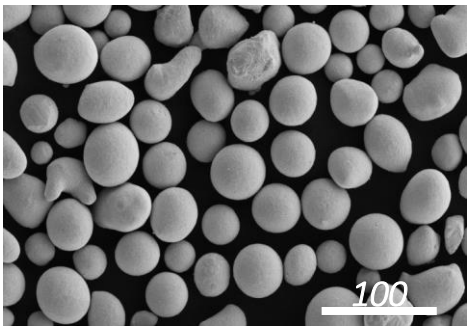


Рис. 1 – Микрофотография порошка после обработки в плазме

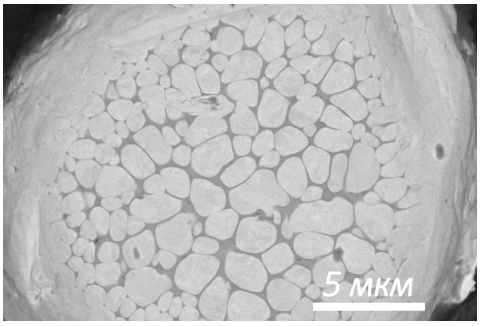


Рис. 2 – Внутренняя структура частицы

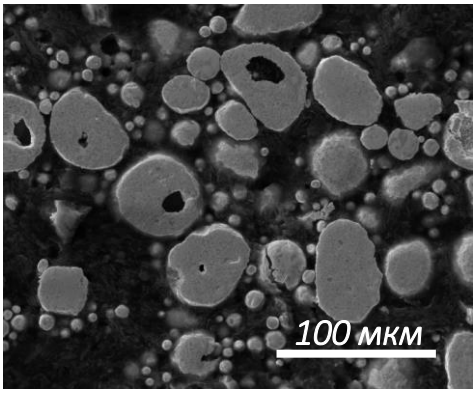


Рис. 3 – Образование внутренней пористости после обработки в плазменной струе

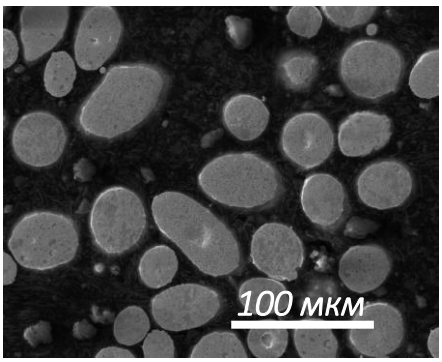


Рис. 4 – Минимальное количество пор после изменения параметров плазменной обработки

Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований президиума РАН «Фундаментальные основы прорывных технологий в интересах национальной безопасности».

Список литературы:
1. Riccardo Casati and Maurizio Vedani. Metal Matrix Composites Reinforced by Nano-Particles—A Review. Metals, 2014, 4, 65-83.
2. Sanaty-Zadeh, A. Comparison between current models for the strength of particulate-reinforced metal matrix nanocomposites with emphasis on consideration of Hall–Petch effect. Mat. Sci. Eng. A, 2012, 531, 112–118.
3. Viswanathan V., Laha T., Balani K., Agarwal A., Seal S.. Challenges and advances in nanocomposite processing techniques. Materials Science and Engineering: R: 2006, 54 (5), 121-285.
4. А. Е. Чесноков, А. В. Смирнов. Формирование структуры частиц при плазменной обработке гранулированного порошка на основе титана. Журнал Сибирского федерального университета. Инжиниринг и технологии, 2019, 12 (2), 203-213.
5. Herzog D., Seyda V., Wycisk E., Emmelmann C. Additive manufacturing of metals, Acta Materialia, 2016, 117 371-392.

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ЭЛЕКТРОДУГОВОГО ПЛАЗМОТРОНА, ИСПОЛЬЗУЕМОГО ДЛЯ СФЕРОИДИЗАЦИИ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Завертяев И.Д.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, id.zavertyaev@gmail.com

Использование сферических порошков металлов и сплавов микронного диапазона размеров с определенным гранулометрическим составом (от 10 до 100 мкм) в качестве исходного порошкового материала для изготовления деталей методами селективного лазерного сплавления (SLM), лазерного спекания (SLS) и электронно-лучевого плавления (EBM) является неотъемлемой частью аддитивных технологий (Additive Manufacturing). Такие порошки должны иметь преимущественно сферическую форму частиц, поскольку такая форма обеспечивает наибольшую текучесть порошкового материала в системах подачи 3D-машин, а также приводит к увеличению его насыпной плотности.

Одним из способов получения порошков со сферической формой частиц является обработка дисперсного порошкового сырья в низкотемпературной плазме, генерируемой в электродуговом плазмотроне (ЭДП) постоянного тока. В процессе плазменной сфероидизации порошковый материал вводится транспортирующим газом в струю плазмы, в которой происходит нагрев частиц, их плавление и приобретение каплями расплава сферической формы за счет сил поверхностного натяжения.

Цель работы – определение характеристик работы плазмотрона при изменении основных технологических и конструктивных параметров и их влияние на процесс сфероидизации порошковых материалов.

Главным условием проведения процесса плазменной сфероидизации является определение таких конструктивно-технологических параметров работы ЭДП, при которых обеспечивается получение целевого продукта, обладающего высокой степенью сфероидизации при минимизации содержания нерасплавленных, спекшихся, сателлитоподобных и пористых частиц. Одно из главных условий – минимизирование или полное отсутствие в целевом продукте наночастиц, которые образуются при испарении наиболее мелких частиц прекурсора в процессе плазменной сфероидизации [1]. Важное значение придается ресурсу работы электродов плазмотрона на разных режимах и организации системы смешения сырья с плазменным потоком.

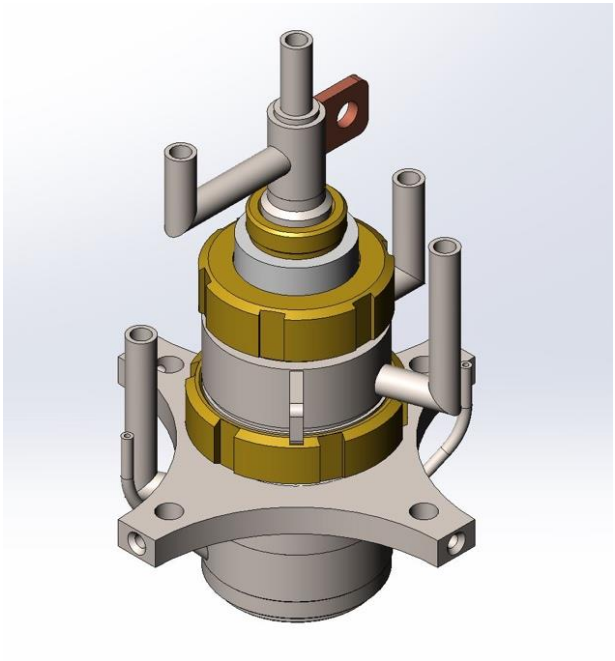
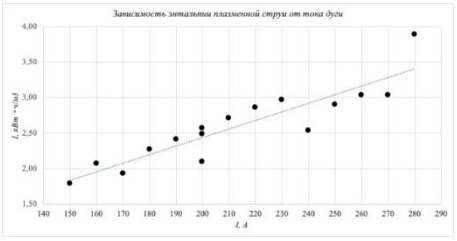
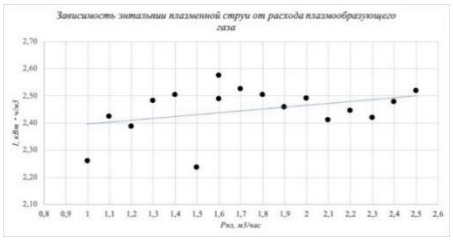


Рис. 1. - Электродуговой плазмотрон с межэлектродными вставками.



а



б

Рис. 2. - Энергетические зависимости плазмотрона: *а)* – зависимость энтальпии I от тока дуги I; *б)* – зависимость энтальпии I от расхода газа $P_{пл}$.

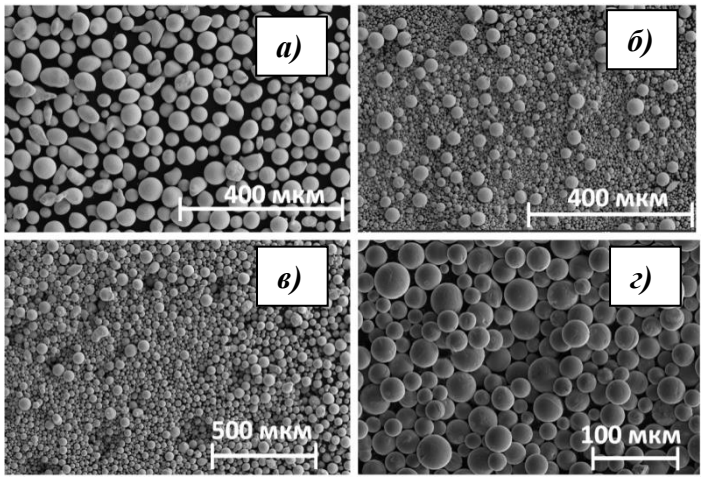


Рис.3. - SEM обработанных на установке плазменной сфероидизации ИМЕТ РАН порошков: *а)* –W-Ni-Fe; *б)* – Ta; *в)* – Ni-Al; *г)* – Ti.

Автор выражает благодарность академику РАН Цветкову Ю.В., а также сотрудникам лаборатории ИМЕТ РАН №16 Самохину А.В., Алексееву Н.В., Фадееву А.А. за помощь и содействие в работе.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований президиума РАН «Фундаментальные основы прорывных технологий в интересах национальной безопасности».

Список литературы:

1. Ю.В. Цветков, А.В. Самохин, А.А. Фадеев, Н.В. Алексеев. В.И. Котляров. Сфероидизация металлических порошков в термической плазме электродугового разряда. Технология легких сплавов № 2, 2016. 19 с.

2. Самотугин С.С., Гагарин В.А., Мазур В.А. Оптимизация конструкции плазмотрона для поверхностной модификации стальных изделий. Вестник Приазовского государственного технического университета, 2017. 104 с.

3. Клименко Г.К., Ляпин А.А. Конструкции электродуговых плазмотронов. Учебное пособие по дисциплине «Генераторы плазмы» МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2010.

ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ НА ОСНОВЕ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА

Исаева Н.В.
Россия, ИМЕТ РАН, felix-2001@mail.ru

Целью данной работы было исследование и разработка процесса получения твердых сплавов нового поколения на основе карбида вольфрама. В качестве исходного сырья в работе использовался наноразмерный порошок гексагонального монокарбида вольфрама, полученный в процессе двухстадийного плазмохимического синтеза [1]. Предполагается, что при компактировании исходного мелкозернистого порошка со связкой кобальта и добавкой ингибиторов роста зерна удастся сохранить исходную мелкую структуру в спеченном материале, что обеспечит конечному материалу высокие механические и эксплуатационные характеристики.

Был исследован процесс получения наноразмерного порошка гексагонального монокарбида вольфрама. К материалу предъявляются высокие требования: узкое распределение частиц по размеру со средним размером менее 0,1 мкм, регулируемое содержание углерода и малое содержание кислорода. Все эти задачи были решены путем исследования влияния различных характеристик процесса на свойства полученных наноразмерных порошков. Исследования проводились с использованием методов измерения удельной поверхности, дифракционного лазерного анализа, рентгенофазового анализа и электронной микроскопии, а также аттестации порошков на содержание углерода и кислорода. Фото исходного наноразмерного порошка карбида вольфрама представлено на рисунке 1.

Также в работе были рассмотрены два различных способа получения твердосплавной смеси карбид вольфрама-кобальт. Одной из задач, поставленных в работе, было получение смеси наноразмерного порошка карбида вольфрама с гомогенно распределенным кобальтом и карбидами ингибиторами. Были исследованы химико-металлургический метод, заключающийся в осаждении на поверхность частиц карбида вольфрама слоя кобальта из раствора соли кобальта с одновременным перемешиванием и выпариванием, а также метод совместного высокоэнергетического размола в планетарной мельнице. Оба метода позволяют получить смесь с достаточно гомогенным распределением кобальта и имеют свои преимущества и недостатки. После каждой операции полученные смеси были тщательно аттестованы на содержание кислорода, кобальта, углерода и примесей, а также исследованы методами ренгено-фазового анализа и была измерена удельная поверхность.

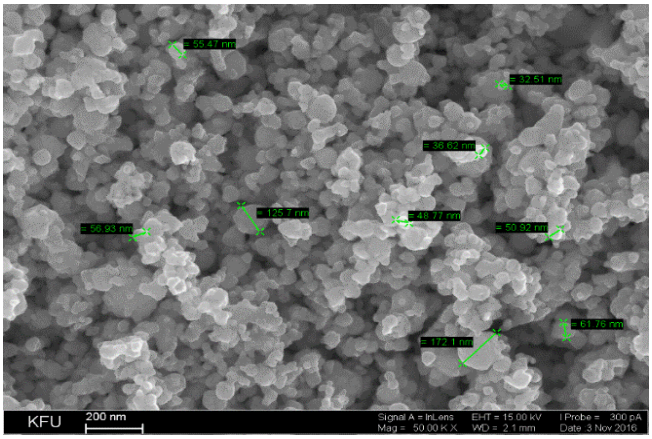


Рис. 1. – Наноразмерный порошок монокарбида вольфрама

В работе были проведены исследования спекания полученных смесей. В работе применялось как традиционное вакуумное спекание с предварительным компактированием образцов обычным одноосным прессованием, а также новый метод – электроимпульсное плазменное спекание (ЭИПС), заключающиеся в быстром нагреве образца, путем пропускания через него импульсов электрического тока, до температуры ниже начала появления жидкой фазы, что позволяет значительно сохранить мелкий размер зерна и достичь высокой плотности спеченного материала.

Традиционное спекание проводилось в вакуумной электропечи печи марки ВС-16-22-У (вакуумная, сопротивления, объем раб. прос-ва 16 л, макс. температура 2200, с ускоренным

охлаждением) производства ООО "Фирма"ВакЭТО" с УУКМ нагревателями. Спекание проводилось при температуре выше температуры эвтектики системы при 1430°С и выдержке 1 час. Также с целью удаления остаточных газов и повышения конечной плотности образца была проведена дополнительная выдержка при 900°С в течении 30 мин.

ЭИПС осуществлялось на установке «Dr.Sinter Model SPS-625» в интервале температур от 700 до 1300 °С. Скорость нагрева варьировалась от 25 до 2400 °С/мин. Опыты проводились при давлении одноосного сжатия 60 и 75 МПа, а также без приложения давления. Усадка образцов отслеживалась при помощи дилатометра, входящего в комплект установки. измерялась пирометром, сфокусированном на внешней стороне пресс-формы. Спекание проводилось в вакууме 4 Па в графитовых пресс-формах с внутренним диаметром 12 мм.

После спекания на всех образцах были исследованы микроструктура и измерены микротвердость и трещиностойкость.

Выражаю огромную благодарность всем сотрудникам лаборатории №16 за помощь в организации и проведении экспериментальной работы и полезные замечания, а также научному руководителю Ю.В.Благовещенскому.

Список литературы:

1. Исаева Н.В., Благовещенский Ю.В., Благовещенская Н.В., Мельник Ю.И., Самохин А.В., Алексеев Н.В., Асташов А.Г. Получение нанопорошков карбидов и твердосплавных смесей с применением низкотемпературной плазмы. // Известия ВУЗов. Порошковая металлургия и функциональные материалы. №3. 2013. С. 7-13

ИЗУЧЕНИЕ МОРФОЛОГИИ И СТРУКТУРЫ ПОРОШКОВ КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ СТАЛЕЙ 316L И 310

Калайда Т.А.

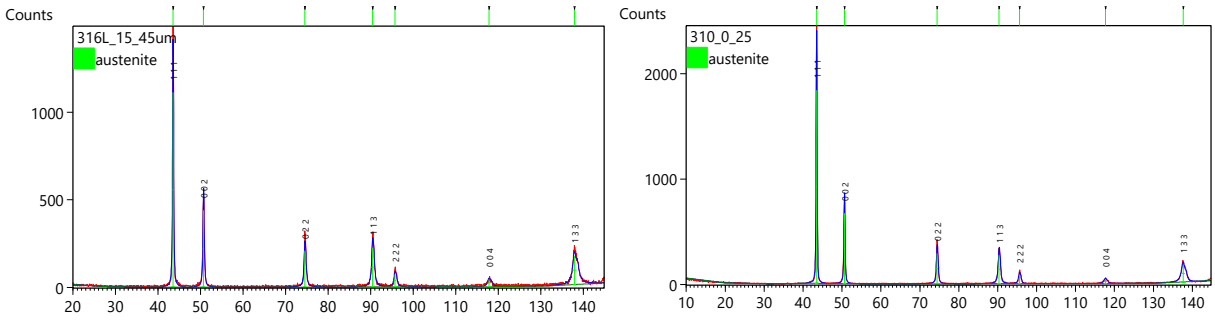
Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова Российской академии наук, Kalayda_tamara@mail.ru

Стали марок 316L и 310 применяются в различных отраслях: машиностроении, пищевой промышленности, химической промышленности и строительстве. Расширить область применения сталей позволяет использование аддитивных технологий в промышленности. В качестве исходного материала при печатании изделий используют металлические сферические порошки. На качество изготовляемых деталей влияют свойства металлических порошков. В связи с этим, была проведена работа по исследованию структуры порошков коррозионностойких сталей 316L и 310 с размером частиц 15—45 мкм и 0—25 мкм, соответственно. Металлические порошки были получены методом газовой атомизации.

Для металлографического анализа порошков сталей 316L и 310 были изготовлены шлифы экспериментальных образцов в при помощи автоматического пресса IPA 40 evo и шлифовально-полировального станка Buehler Phoenix 4000. Шлифы порошков травились в реактиве состава: 92 ± 3 мл HCl, 5,0 ± 0,1 мл H_2SO_4, 3,0 ± 0,1 мл HNO_3. Время травления составило 5—7 минут.

Исследование структуры частиц порошков сталей 316L и 310 проводилось при помощи сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega II SBU, фирмы Tescan снабженного приставкой для энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 300, фирмы Oxford Instruments. По полученным СЭМ-изображениям было сделано предположение, что структура образцов порошков коррозионностойких сталей 316L и 310 состоит из аустенитной фазы.

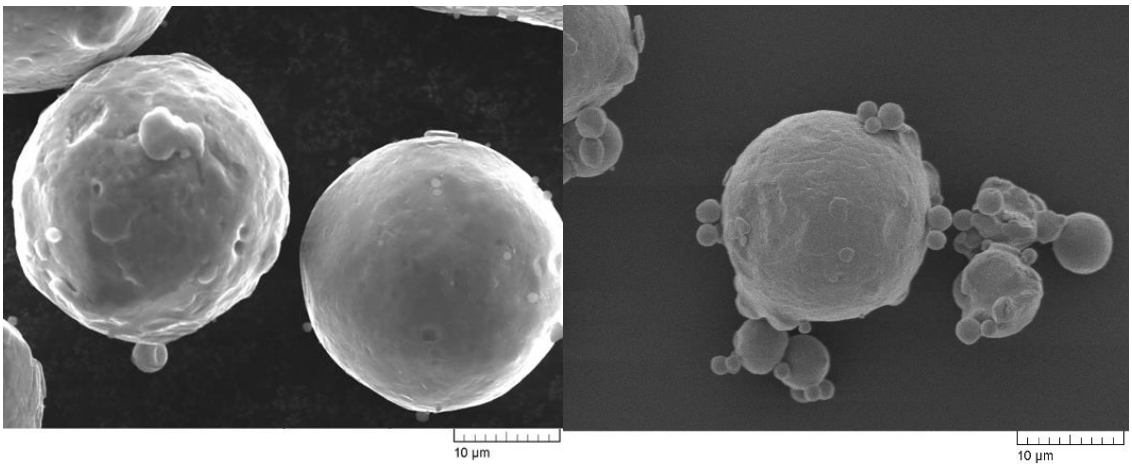
Рентгеноструктурный анализ, проведенный на рентгеновском дифрактометре «Ultima IV, подтвердил результаты, полученные на сканирующем электронном микроскопе. Структура экспериментальных образцов порошков сталей 316L и 310 является однофазной – аустенитной. Рентгенограммы порошков приведены на рисунке 1.



316L 310

Рис. 1. – Рентгеновская дифрактограмма образцов порошков сталей

СЭМ-изображения частиц порошков сталей показал, что частицы имеют форму, приближенную к сферической (см. рис.2). На поверхности частиц порошка стали 316L видны наплавления материала. Все частицы в основном одного размера около 35 мкм. Частицы порошка стали 310 имеют кратеры и негладкую поверхность в результате неравномерного охлаждения в процессе газовой атомизации. Порошок 310 содержит агломераты по причине большего разброса по размерам в сравнении с порошком стали 316L. На поверхности частиц порошков обоих сталей присутствуют сателлиты.



316L 310

Рис. 2. – СЭМ-изображения частиц порошков сталей

Исследование структуры порошков коррозионностойких сталей 316L и 310 показало, что процесс газовой атомизации позволяет получать сферические частицы сталей без изменения структуры по сравнению с массивным монолитным образцом, но в тоже время имеется ряд дефектов: неравномерная поверхность, наличие сателлитов и агломератов, которые в дальнейшем могут повлиять на качество изготовляемого изделия.

Автор выражает благодарность за вклад в работу к.т.н. Севостьянову М.А. и к.ф.-м.н. Кирсанкину А.А.

ИЗУЧЕНИЕ МОРФОЛОГИИ И СТРУКТУРЫ СФЕРИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ ЖАРОПРОЧНЫХ СПЛАВОВ ЭП 648, ЭП 741 И HASTELLOY X

Кирсанкин А.А.

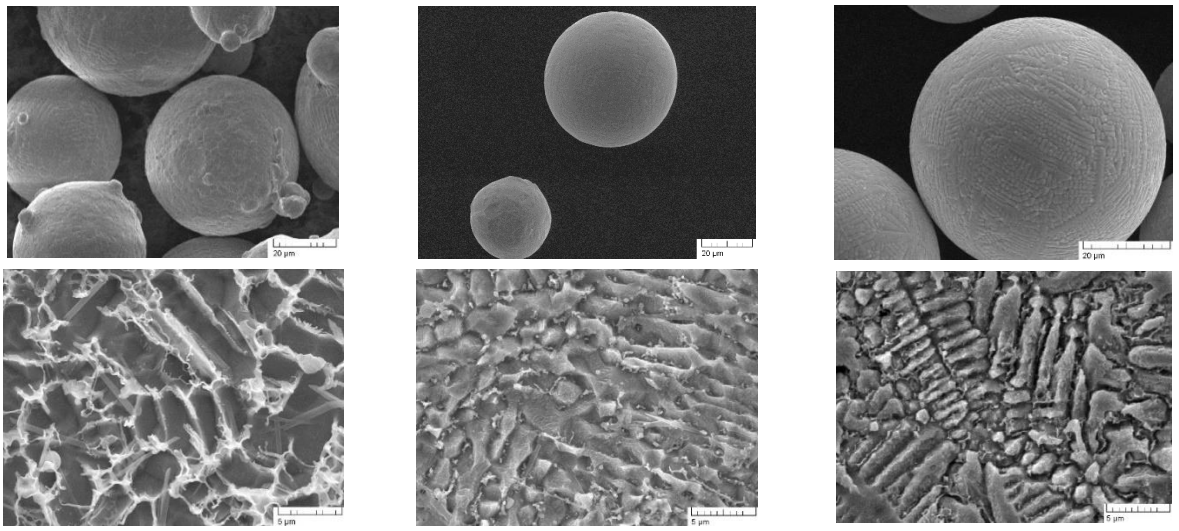
Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, e-mail: kirsankin@mail.ru

В данной работе был проведен сравнительный анализ травления сферических порошков жаропрочных никелевых сплавов – ЭП 648, ЭП 741 и Hastelloy X. Сферические порошки жаропрочных сплавов ЭП 648, ЭП 741 и Hastelloy X были получены методом газовой атомизации. Состав сплавов представлен в таблице. Исследуемые порошки предназначены для использования в аддитивных технологиях. Изучение структурных особенностей порошков позволит прогнозировать характеристики конечных изделий, полученных аддитивными методами.

Табл.1 - Состав жаропрочных сплавов ЭП 648, ЭП 741 и Hastelloy X.

	Ni	Cr	Al	Ti	Nb	Mo	W	Co	Fe
ЭП 648	51	32,0-35,0	0,5-1,1	0,5-1,1	0,5-1,1	2,3-3,3	4,3-5,3	<0,1	<4
ЭП 741	56	8,0-10,0	4,7-5,1	1,3-1,7	1,4-1,6	2,2-3,0	6,5-7,2	15-16,5	<0,5
Hastelloy X	45	20,5-23,0	<0,05	<0,15	<0,15	8,0-10,0	0,2-1,0	0,5-2,5	17,0-20,0

Изучение структурных особенностей сферических порошков ЭП 648, ЭП 741 и Hastelloy X было проведено с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega II SBU. Предварительно были получены СЭМ-изображения поверхности частиц порошков. Для определения внутренней структуры частиц был применен металлографический анализ. Методом горячей запрессовки на установке IPA 40 evo были получены запрессованные образцы диаметром 40 мм и высотой 10 мм, содержащие частицы исследуемых порошков. Шлифовка и полировка полученных металлографических образцов проводилась на шлифовально-полировальном станке Buehler Phoenix 4000. Качество поверхности шлифа контролировалось с помощью оптического микроскопа Neophot-32. Далее проводилось травление шлифов методом протирки. В качестве травителя использовался реактив Марбле (20 г медного купороса, 100 мл соляной кислоты и 100 мл дистиллированной воды). СЭМ-изображения поверхности частицы и поверхности шлифов представлены на рисунке ниже.



а б в

Рис. - СЭМ-изображение поверхности протравленных шлифов частиц порошков Hastelloy X (а), ЭП-648 (б), ЭП-741 (в)

Частицы порошков ЭП-648 и ЭП-741 отличаются сферической формой и практически не имеют дефектов на поверхности, в отличие от частиц порошка Hastelloy X. Поверхность большинства частицы порошка Hastelloy X содержит сателлиты и другие дефекты. Также в порошке Hastelloy X встречаются поврежденные частицы несферической формы. Морфология поверхности всех частиц соответствует внутренней структуре. Как видно из СЭМ-изображений, структура частиц порошков Hastelloy X и ЭП-648 характеризуется крупными вытянутыми зернами длиной до 5 микрон. Частицы порошка ЭП-741 имеют выраженную дендритную структуру.

Проведенное исследование показало, что морфология поверхности частиц сферических порошков жаропрочных никелевых сплавов соответствует внутренней структуре. Выраженная дендритная структура частиц порошка ЭП-741 может потребовать термической обработки (например, гомогенизирующий отжиг) при дальнейшем применении в аддитивных методах.

Автор искренне благодарен за мудрые советы и наставления при проведении исследования к.т.н. М.А. Севостьянову.

ПОЛУЧЕНИЕ КСЕРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ КИСЛЫХ ФОСФАТОВ ЦЕРИЯ(IV) МЕТОДОМ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОЙ ЗАМЕНЫ РАСТВОРИТЕЛЯ

Котцов С.Ю.

Россия, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева; Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, sergey12-17@yandex.ru

Материалы на основе кислых фосфатов церия(IV), в силу особенностей своего строения и химических свойств, представляют интерес для создания ионобменных материалов, протонных проводников, сорбентов и катализаторов. Известно, что кислые фосфаты церия(IV) склонны к образованию аморфных волокон, имеющих значительный коэффициент анизотропии. При этом особенности их структуры способствуют формированию значительного количества макропор в объеме материала, что может обеспечить крайне низкие значения геометрической плотности и открывает перспективы для получения ультралегких материалов. Наиболее распространенным способом получения ультралегких гелей является сушка в сверхкритических условиях, однако данный подход является трудоемким и дорогостоящим. Способом, позволяющим получать гели при атмосферном давлении с плотностью близкой к плотности аэрогелей, является метод последовательной замены растворителя. Он основан на уменьшении действия капиллярных сил, приводящих к разрушению пористой структуры гелей во время сушки.

Целью работы стал анализ возможности получения ультралегких ксерогелей на основе кислых фосфатов церия(IV) методом последовательной замены растворителя. Были поставлены задачи: 1) получение монолитных церийсодержащих фосфорнокислых лиогелей; 2) подбор растворителей; 3) последовательная замена растворителя в образцах; 4) сушка монолитных лиогелей при атмосферном давлении.

Процедура синтеза монолитных церийсодержащих фосфорнокислых гелей включала в себя растворение нанокристаллического CeO_2 в H_3PO_4 (85%) при постоянном перемешивании при температуре 80°C. После растворения диоксида церия и охлаждения раствора до комнатной температуры, к нему добавляли 3 М водный раствор HNO_3, в результате чего формировались гели. Их выдерживали в течение нескольких суток, и после этого проводили замену растворителя. В качестве растворителей использовали воду, ацетонитрил, диэтиловый эфир, метил-*трет*-бутиловый эфир, этанол, гептан. Гель в каждом из выбранных растворителей преимущественно выдерживали одни сутки и затем производили замену. Температура сушки определялась температурой кипения растворителя, продолжительность сушки составляла 1 сутки.

Было выявлено, что сушка при атмосферном давлении лиогелей, для которых в качестве растворителя использовали только воду, не позволяет сохранить объемную форму материала. Сушка таких же лиогелей в вакууме при 25°C аналогично приводила к получению необъемных ксерогелей. В результате сушки из ацетонитрила, этанола, диэтилового эфира и гептана ксерогели формировались в виде пластинок. Многодневная замена растворителя в последовательности вода-ацетонитрил-метил-*трет*-бутиловый эфир позволила получить гель, сохранивший исходную форму цилиндра, но значительно уменьшенный в объеме. В свою очередь было показано, что сверхкритическая сушка лиогелей в CO_2 (после замены вода-ацетонитрил) приводит к успешному получению монолитных аэрогелей без усадки с геометрической плотностью менее 0,002 г/см^3 и рассчитанной пористостью около 99%. Результаты растровой электронной микроскопии указывают на то, что амбигели и аэрогели характеризуются большим диаметром волокон (до 40–50 нм) по сравнению с ксерогелями, высушенными без замены растворителя.

Автор выражает благодарность м.н.с. Шекуновой Т.О., асп. Ёрову Х.Э., к.х.н. Баранчикову А.Е., чл.-корр. РАН Иванову В.К.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках проекта № 18-33-00275 «Сверхлегкие аэрогели на основе гидроортофосфатов церия(IV)».

ВЫСОКОЧАСТОТНАЯ ПЛАЗМЕННАЯ СФЕРОИДИЗАЦИЯ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Лисафин А.Б.

Россия, ООО «Технокерамика», a.lisafin@technokeramika.ru

Диоксид циркония используется при производстве огнеупорных изделий, таких как тигли для литья жаропрочных сплавов, узлы МНЛЗ, сопла горелок; при производстве теплобарьерных покрытий

для узлов двигателей газовых турбин и двигателей самолетов, изделий военного назначения; при производстве синтетических ювелирных украшений; при изготовлении биосовместимой керамики и т.д. Диоксид циркония обладает набором уникальных свойств таких как: высокая температура плавления (2800°), низкий коэффициент термического расширения при высоких температурах, биосовместимость. Для того чтобы получить стабильную высокотемпературную модификацию диоксид циркония необходимо его стабилизировать. В качестве стабилизаторов чаще всего используют магний, кальций или иттрий. Полученный материал необходимо измельчить до необходимой крупности частиц, частицы чаще всего имеют неправильную форму, что в определенных процессах ведет к ухудшению конечного продукта. В отличии от частиц неправильной формы сферические улучшают реологию, текучесть порошка и равномерность нагрева частиц при плазменном напылении.

Наиболее подходящим способом для получения частиц сферической формы является плазменная обработка. Эффективным инструментом является высокочастотная индукционная плазменная обработка. В рамках создания нового продукта были проведены работы по получению диоксида циркония стабилизированного оксидом кальция с последующей его сфероидизацией. Исходный стабилизированный диоксид циркония был получен высокотемпературным гарнисажным плавлением, далее материал подвергался дроблению и измельчению, рассеву по фракциям. Также сфероидизации был подвергнут природный минерал чистого диоксида циркония - бадделеит.

Обработка производилась на атмосферной высокочастотной индукционной плазменной установке мощностью 1000 кВ•А, частота 440 кГц, плазмообразующий газ-воздух, расход газа 150 м^3/ч.

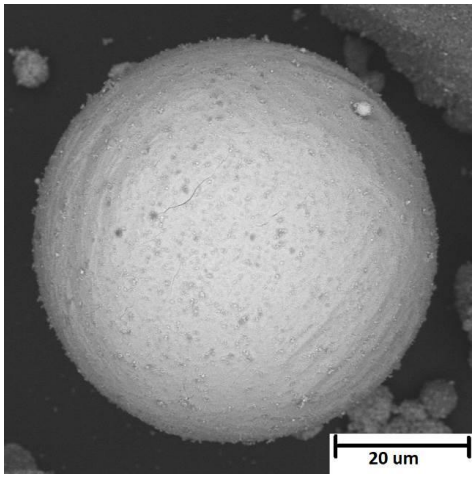


Рис. 1. – Сфероидизированный чистый ZrO_2 - баделеит

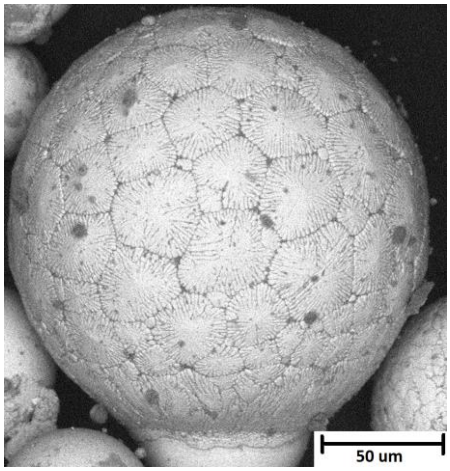


Рис. 2. – Сфероидизированный ZrO_2 стабилизированный оксидом кальция

Исследования [1] показали, что конструированием структуры пористой керамики из микросфер бифракционного состава можно существенно повысить деформационную способность и термостойкость керамических изделий. В результате оптимизации структуры керамики на основе микросфер или с добавлением их определенного количества имеется возможность повышения механических свойств. Керамика зернистого строения при равном или даже меньшем значении пористости значительно уступает керамике из микросфер по показателям: прочность при сжатии, прочность при изгибе, модуль упругости, упругая деформация при сжатии, удельная работа разрушения. Такие улучшенные показатели будут интересны при изготовлении нового поколения керамических изделий, работающих при высоких температурах и механических нагрузках, например, тигли для жаропрочных сплавов.

Список литературы:

1. Пористая конструкционная керамика, М, Металлургия, 1980, 100 с.

НАНОЧАСТИЦЫ СЕРЕБРА, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ В РАСТВОРЕ ЛАУРИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ

Лухмырина Т.С.

Россия, Санкт-Петербург, Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, h7k9g00@gmail.com

Разработка полупроводниковых приборов, способных стабильно работать при разогреве до 500 °C и выше, является важной задачей. Такие приборы, как правило, используются, когда охлаждение нецелесообразно или ожидается улучшение их характеристик при росте рабочей температуры. К ним относятся мощные светодиоды, лазеры, солнечные элементы, силовая полупроводниковая электроника и приборы отрицательной люминесценции, соответственно. Высокая рабочая температура ограничивает выбор материала для соединения полупроводникового (п/п) чипа с металлом (Ме), так как соединительный слой должен иметь высокие электро- и теплопроводность и температуру плавления, а так же быть устойчивым к термоциклированию. Применение технологии синтеринга (спекания) позволяет получать спеченный соединительный слой с электрофизическими характеристиками близкими к характеристикам чистого серебра — «идеального соединительного слоя» [1].

В основе технологии синтеринга лежит использование пасты из наночастиц серебра диаметром менее 100 нм, которые при равномерном нагреве до высокой температуры спекаются друг с другом и с приповерхностным слоем п/п чипа, образуя соединительный слой п/п чип-Ме. Согласно критерию Линдеманна, температура, при которой происходит данный процесс, уменьшается с уменьшением размера наночастиц [2]. Получение таких частиц возможно различными методами, например, методом лазерной абляции [3], химически по методу Карла Ли, усовершенствованного Френсом и Овербеком [4] или методом плазменного синтеза [5].

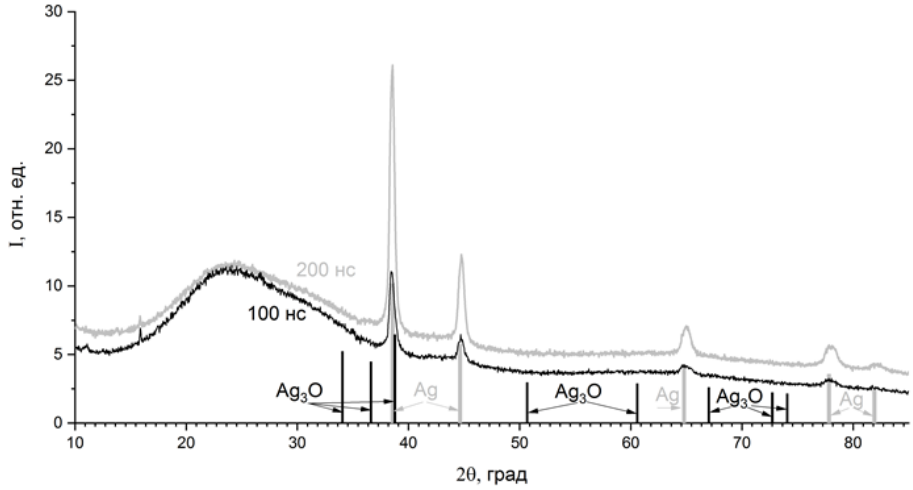


Рис. 2: - Дифрактограмма наночастиц серебра, полученных методом лазерной абляции при продолжительностях лазерного импульса 100 нс и 200 нс. Вертикальные линии - эталонные положения пиков Ag и Ag_3O

В данной работе наночастицы серебра были получены методом лазерной абляции в растворе поверхностно активного вещества (ПАВ). ПАВ подбирался исходя из следующих требований: используемое ПАВ должно препятствовать агломерации наночастиц, предотвращать их окисление при длительном хранении и разлагаться при температуре близкой к температуре синтеринга. Желательно также использовать нетоксичное ПАВ для повышения безопасности при работе. Нами был выбран раствор лаурилсульфата натрия (молярной концентрации 10^{-2} М), который, согласно литературным данным [6], удовлетворяет вышеперечисленным требованиям.

Процесс абляции проводился с использованием излучения иттербиевого импульсного волоконного лазера «МиниМаркер 2» с длиной волны 1.064 мкм при продолжительностях импульса 100 нс и 200 нс. Необходимость замены раствора, в котором проводилась абляция, определялась визуально, при этом критериями служили изменение цвета жидкости до темно-коричневого, оптическая непрозрачность и появление искр на поверхности.

Тонкие слои полученных коллоидных растворов были нанесены на стеклянную подложку и высушены. Полученные таким образом пленки исследовались методом рентгеновской дифрактометрии в режиме θ-2θ сканирования в угловом диапазоне 10º-85º с усредненной длиной волны излучения 1.54 Å (см. рисунок 1). Из данных на рис. 1 следует, что наночастицы серебра были сферическими; при малой длине лазерного импульса ($t_{имп}$=100 нс) средний диаметр полученных кристаллитов составлял 27±15 нм, а при большой длине импульса ($t_{имп}$=200 нс) возрастал до 35±18 нм. Важно отметить, что частицы

не имели заметных следов окисла, так как на рентгенограмме отсутствовали пики, характерные для оксида серебра - это свидетельствовало об эффективности защитного слоя, полученного с помощью ПАВ.

Ожидаемая температура плавления частиц, полученных при длине импульса 100 нс, согласно данным M. Асоро с соавторами [7], составит 600 С, благодаря чему возможно проведение процесса синтеринга при температуре, близкой к 300 С. Снижение температуры спекания ниже 300°С возможно при приложении внешнего давления к присоединяемому чипу. Низкая температура спекания и равномерный нагрев минимизируют негативное воздействие процесса сборки на структурные и электрофизические свойства п/п чипа, а высокая температурная устойчивость полученного соединения увеличит число рабочих циклов п/п прибора.

Автор выражает свою благодарность научному руководителю д.ф.-м.н. Матвееву Борису Анатольевичу, сделавшему ряд важных замечаний к данной работе.

Список литературы:

1. Kahler J. et al. Pick-and-place silver sintering die attach of small-area chips //IEEE transactions on components, packaging and manufacturing technology. – 2011. – Т. 2. – №. 2. – С. 199-207.
2. Shi F. G. Size dependent thermal vibrations and melting in nanocrystals //Journal of materials research. – 1994. – Т. 9. – №. 5. – С. 1307-1314
3. Гончарова Д. А. и др. Структура и свойства наночастиц, полученных методом лазерной абляции объемных мишеней металлической меди в воде и этаноле. – 2017.
4. Frens G., Overbeek J. T. G. Carey Lea's colloidal silver //Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere. – 1969. – Т. 233. – №. 1-2. – С. 922-929.
5. Oljaca M. et al. Flame synthesis of nanopowders via combustion chemical vapor deposition //Journal of materials science letters. – 2002. – Т. 21. – №. 8. – С. 621-626.
6. Chen Y. H., Yeh C. S. Laser ablation method: use of surfactants to form the dispersed Ag nanoparticles //Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2002. – Т. 197. – №. 1-3. – С. 133-139.
7. Asoro M. A., Kovar D., Ferreira P. J. In situ transmission electron microscopy observations of sublimation in silver nanoparticles //ACS nano. – 2013. – Т. 7. – №. 9. – С. 7844-7852.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ РОМБИЧЕСКОЙ И ГЕКСАГОНАЛЬНОЙ МОДИФИКАЦИЙ ОРТОФЕРРИТА ТЕРБИЯ В УСЛОВИЯХ ГЛИЦИН-НИТРАТНОГО ГОРЕНИЯ И ИХ МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

Мартинсон К.Д.
Россия, СПбГТИ(ТУ), martinsonkirill@mail.ru

В настоящее время хорошо известно, что оксидные мультиферроики являются одними из наиболее перспективных материалов для производства высокочувствительных датчиков магнитных и электрических полей, магнитных носителей информации и большего числа различных электронных устройств [1]. Особое внимания уделяется классу редкоземельных наноструктурированных ортоферритов типа *o*-$RFeO_3$ (R = Y, Dy – Lu), в особенности ортоферриту тербия (*o*-$TbFeO_3$), который благодаря своим фотокаталитическим свойствам (высокой активности в области видимого света, небольшой величины запрещенной зоны и т.д.) являются перспективными материалами для процессов фотокатализа [2]. Однако, наличия у ортоферрита тербия помимо орторомбической (*o*-$TbFeO_3$) ещё и метастабильной гексагональной (*h*-$TbFeO_3$) модификации может привести к существенному изменению функциональных свойств его нанокристаллов. Поэтому исследования технологий получения гексагональной и ромбической модификаций и исследования их структурных и магнитных характеристик, является важной и актуальной практической задачей.

В данной работе была исследована возможность получения ромбической (*r*-$TbFeO_3$) и гексагональной (*h*-$TbFeO_3$) модификаций наноструктурированного ортоферрита тербия методом растворного горения при различных глицин-нитратных соотношениях (G/N = 0.2, 0.4, …, 1.6) по технологии описанной в работе [3]. Полученные данные свидетельствуют, что элементный состав полученных композиций соответствует составу по синтезу в пределах погрешности метода определения. По данным рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа были получены две модификации ортоферрита тербия – гексагональная и ромбическая со средним размером кристаллитов

порядка 12 и 25 нм соответственно. Данные дифракции подтверждаются результатами 51Fe Мёссбауэровской спектроскопии которые позволяют однозначно идентифицировать атомы железа с различным ближайшим окружением, отвечающим гексагональной и ромбической структурам. Кроме того, методом адсорбционно-структурного анализа была исследована удельная поверхность всех образцов, которая варьируется от 3 до 15 $м^2/г$ в зависимости от глицин-нитратного соотношения. Исследования магнитного поведения показало, что у синтезированного ортоферрита тербия наблюдается суперпарамагнитное состояние наночастиц, на что указывает внешний вид полученных петель. Магнитные параметры также зависят от глицин-нитратного соотношения и достигают своего максимума по намагниченности насыщения и остаточной намагниченности у образца, полученного с небольшим избытком глицина (G/N = 0.8), тогда как своего минимума они достигают у образцов, полученных при существенном недостатки глицина (G/N = 0.2).

Автор благодарит своего научного руководителя Попкова В.И. за помощь в проведении и обработки результатов.

Список литературы:

1. Binnemans K., Jones P. T., Blanpain B., Gerven T. V., Yang Y., Walton A., Buchert M. Recycling of rare earths: a critical review // Journal of Cleaner Production. – 2013. – Т. 51. – С. 1-22.
2. Кондрашкова И. С., Мартинсон К. Д., Захарова Н. В., Попков В.И. Особенности формирования и фотокаталитическая активность нанокристаллов $HoFeO_3$, полученных термообработкой продуктов глицин-нитратного горения // Журнал общей химии. – 2018. – Т. 88. - №. 12. – С. 1943 – 1950.
3. Мартинсон К. Д., Кондрашкова И. С., Попков В. И. Получения нанокристаллов $EuFeO_3$ методом глицин-нитратного горения // Журнал прикладной химии. – 2017. – Т. 90. - №. 8. – С. 88-93.

ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОПОРОШКОВ ОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ AL_2O_3, Y_2O_3, HfO_2, ZrO_2, ПОЛУЧАЕМЫХ В ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЛАЗМЕ ЭЛЕКТРОДУГОВОГО РАЗРЯДА

Синайский М.А.
Россия, ИМЕТ РАН, ms18@mail.ru

Введение

Получение нанопорошков элементов и их неорганических соединений может быть эффективно реализовано с помощью синтеза в потоке термической плазмы, генерируемой в электрическом разряде. Энерготехнологические характеристики процессов получения нанопорошков свидетельствует о конкурентоспособности плазмохимического метода и широких возможностях его применения. В настоящее время в ИМЕТ РАН ведутся активные исследования синтеза нанопорошков в потоках термической плазмы, важнейшим направлением которых является разработка плазменных технологий получения нанопорошков с заданными свойствами, определяемыми исходя из их конкретного применения при создании наноструктурных материалов. Для этого решаются задачи управления дисперсным, фазовым и химическим составом получаемых нанопорошков как непосредственно в процессе их получения, так и при последующей дополнительной термохимической и термовакуумной обработке.

Выполненные работы направлены на изучение новых высокотехнологичных процессов получения нанопорошков оксидных систем на основе Al_2O_3, Y_2O_3, HfO_2 и ZrO_2, используемых в качестве армирующего наполнителя для создания новых материалов и имеющих высокую востребованность на мировом рынке. Получаемые с использованием наноразмерных порошков материалы обладают уникальными свойствами: высокой прочностью, твердостью и износостойкостью, а также термо- и химической стойкостью. Подобные характеристики наноструктурных и нанокомпозитных материалов приводят к формированию спроса на них в разнообразных областях промышленности.

Получение нанопорошков в плазменном реакторе

Синтез оксидных соединений достаточно легко осуществим в плазмохимическом процессе при разложении ацетатов и формиатов соответствующих металлов. Однако, единственным бюджетным вариантом такой соли был найден 10-водный ацетат иттрия. Поэтому получение нанопорошков оксидных соединений Al_2O_3, Y_2O_3, HfO_2, ZrO_2, и композиций на их основе Y_2O_3+Al_2O_3, HfO_2+Y_2O_3+Al_2O_3, HfO_2+Y_2O_3, HfO_2+ZrO_2+Y_2O_3, Al_2O_3+ZrO_2+$Y2O_3$, ZrO_2+Y_2O_3 было осуществлено

при взаимодействии металлических порошков (Al, Zr, Hf, Y с ситовым рассевом <50 мкм) и ацетата иттрия с воздушной плазмой. Для изучения влияния типа используемого сырья на характеристики получаемых оксидных композиций также использовалось сырье HfC (<25 мкм).

Синтез выбранных объектов был реализован на плазмохимической экспериментальной установке (патентом РФ № 2311225), с использованием электродугового плазмотрона мощностью до 25 кВт на базе реактора с ограниченным струйным течением. Формирование наночастиц оксидных соединений основано на взаимодействии дисперсного сырья с кислородсодержащей струей термической плазмы. В объеме реактора происходят высокотемпературные химические реакции, приводящие к образованию паров целевого продукта, которые затем конденсируются в виде наночастиц. Сформировавшиеся наночастицы осаждаются на стенках реактора и на фильтре, откуда производится их удаление в приемные сборники получаемого продукта.

Экспериментальные исследования оксидных композиций проводились при схожих параметрах плазмохимического процесса, поскольку имеют в своей основе схожие химические реакции окисления в воздушной плазме. Основными параметрами для варьирования процесса являлись – энтальпия плазмы, расход и состав (соотношение O_2 и N_2 в смеси) газов, расход дисперсного сырья.

Методы аттестации нанопорошков

Полученные объекты были исследованы с помощью комплекса физико-химических методов анализа порошков. Для исследования дисперсного состава использовались классические методы электронной микроскопии (РЭМ), анализа удельной поверхности (метод тепловой десорбции азота с расчётом по модели БЭТ), гранулометрический анализ методом лазерного светорассеяния (ЛД), рентгенофазовый анализ (РФА) и фракционный анализ при разделении в центрифуге.

Результаты

В результате проведения плазмохимических экспериментов получены нанопорошки оксидных систем с удельной поверхностью в диапазоне 5–15 $м^2/г$, что соответствует среднему размеру частиц в интервале 50–120 нм. Дисперсный состав получаемых композиций очень схож между собой и повторяет состав порошка основного компонента данной композиции. Результаты электронной микроскопии и гранулометрического анализа данных систем указывают на то, что размеры частиц оксидов находятся в широком диапазоне дисперсности от 10-20 нм до 1-2 мкм с характерным средним размером около 50-150 нм. Порошки практически не агрегированы, полидисперсны и состоят из частиц сферической и округлой формы.

В результате проведения плазмохимических экспериментов получены нанопорошки оксидов Al_2O_3, ZrO_2, Y_2O_3 и HfO_2 и композиций на их основе. Фазовый состав полученных оксидов соответствует наличию δ-фаз для оксида алюминия и моноклинной модификации для остальных оксидов. Фазовый состав оксидных композиций характеризуется присутствием как индивидуальных оксидных фаз, так и наличием совместных двухкомпонентных твёрдых растворов. Определение трехкомпонентных фаз с помощью РФА практически невозможно.

Исследование микроэлементного состава порошков композиции $HfO_2+Y_2O_3+Al_2O_3$ показало равномерность присутствия элементов, составляющих оксиды на масштабе 10-100 нм. Присутствуют также частицы со структурой ядро-оболочка, формирования которых может идти по механизму формирования частиц в плазме пар-жидкость-кристалл для многокомпонентных систем с различными физико-химическими свойствами. Использование различного сырья для создания оксидной композиции $HfO_2+Y_2O_3+Al_2O_3$ практически не влияет на характер распределения элементов среди наночастиц порошка.

Термическая обработка позволяет при необходимости скорректировать фазовый и дисперсный состав полученных оксидных нанопорошков. Так, при выдержке нанопорошка композиции $Al_2O_3+Y_2O_3$ при 800^0C в течение часа уже происходит изменение фазового состава с образованием соединений системы Al-Y-O ($Y_4A_2O_9$); термическая обработка Al_2O_3, ZrO_2, HfO_2 и Y_2O_3 может дать кубическую модификацию оксидов с сохранением наноразмерного диапазона частиц.

Определена зависимость среднего размера частиц порошка от концентрации конденсируемого компонента в высокотемпературном газодисперсном потоке. Так для оксида гафния, увеличение расхода исходного сырья с 2 до 8 г/мин приводило к незначительному увеличению среднего размера частиц. Увеличение значения энтальпии плазменного потока от 2.5 до 4.5 $кВтч/м^3$ приводит к увеличению среднего размера частиц от 40-60 нм до 60-90 нм. Кроме того, значение энтальпии значительно влияет на содержание микронных частиц в нанопорошке, поэтому для получения качественного оксидного продукта без существенных примесей частиц микронного диапазона

размеров исходного сырья и неиспарившихся, но прореагировавших, в плазмохимическом процессе получения оксидов необходимо использование максимально возможной энтальпии.

Выводы

В результате проведения работ по исследованию плазмохимического синтеза нанопорошков оксидных систем на основе Al_2O_3, ZrO_2, Y_2O_3 и HfO_2 были получены многофазные порошки, состоящие из наночастиц преимущественно сферической формы со средним размером в диапазоне 50 – 150 нм, агрегация частиц появляется лишь после значительной термообработки, использование которой позволяет при необходимости скорректировать фазовый и дисперсный состав полученных оксидных нанопорошков. В Результате проведённых исследований плазмохимического синтеза нанопорошков оксидных соединений установлены необходимые технологические параметры для получения порошков с требуемыми свойствами.

Материал подготовлен по результатам выполнения работ по госзаданию на 2019 год №075-00746-19-00

Автор выражает благодарность сотрудникам лаборатории №16 ИМЕТ РАН (Цветкову Ю.В., Самохину А.В, Алексееву Н.В., Фисунову Д.В. и Пахило-Дарьял И.О.) за помощь в постановке и проведении исследований, Сиротинкину В.П. за помощь в проведении рентгенофазового анализа.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКА НИКЕЛИДА ТИТАНА МЕТОДОМ ПЛАЗМЕННОЙ СФЕРОИДИЗАЦИИ

Смирнов М.А.

Россия, ИМЕТ РАН им. А.А. Байкова, mexfexpex@gmail.com

В настоящее время идет активное развитие аддитивных технологий, так как они являются перспективными и эффективными методами получения изделий из различных материалов без последующей механической обработки. Наибольший интерес с точки зрения прямого получения конечного изделия из металлического порошка на данный момент представляет технология селективного лазерного плавления SLM (Selective Laser Melting) [1], позволяющий получать беспористые детали (до 100% плотности) сложной геометрической формы, которые не могут быть получены традиционными методами. Однако для данного метода предъявляются высокие требования к исходному сырью (металлическому порошку). Для изготовления качественных изделий используемые металлические порошки должны иметь однородный химический состав, сферическую форму частиц, отсутствие сателлитов на поверхности порошка и узкое распределение частиц по размерам со средним значением до 60 мкм [2]

Для получения исходных порошков в большинстве случаев используют методы атомизации, однако далеко не всегда они обеспечивают требуемые характеристики частиц материала. Одной из разновидностей получения сферического порошка с требуемыми характеристиками является метод плазменной сфериодизации. Данный процесс может осуществляться как во время получения порошка, так и в виде отдельной операции [3]. Во время процесса сфериодизации стандартный металлический порошок, не предназначенный, для использования в установках аддитивного производства и имеющий геометрические недостатки, помещают в поток плазмы. Оплавляясь, частицы порошка под действием сил поверхностного натяжения приобретают сферическую форму. Технология не имеет ограничений по виду материала, позволяет сглаживать любые геометрические недостатки металлических частиц и увеличить чистоту порошка [4].

Целью данной работы являлось получение порошка TiNi методом плазменной сфериодизации и исследование его свойств для последующего использования в аддитивном производстве.

В данной работе в качестве исходного сырья использовался несферический порошок TiNi со средним размером зерна 60 мкм. Для процесса плазменной сфериодизации применялся электродуговой плазмотрон постоянного тока, с аргоном в виде плазмообразующего газа, позволяющей достигать среднемассовой температуры потока до 11000 К. Полученный порошок обладает более высокой сферичностью, однородностью и меньшим количеством вредных примесей, что позволяет использовать его для аддитивного производства.

Автор выражает благодарность научному руководителю, чл.-корр. РАН Колмакову А.Г., а также к.т.н. Севостьянову М.А. и к.ф.-м.н. Кирсанкину А.А.

Список литературы:

1. M.Michalak et.al. Manufacturing of powders by the method of metal spraying from the liquid phase. Interdisciplinary Journal of Engineering Sciences, Vol.IV, No.1 (2016)
2. T. Kurzynowski, E. Chlebusa и etc., «Parameters in Selective Laser Melting for processing metallic powders,» San Francisco, California, USA, January 21, 2012.
3. Родионов А.И., Ефимочкин И.Ю., Буякина А.А., Летников М.Н. Сфероидизация металлических порошков (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2016. №S1 (43).
4. M.A Smirnov, M.A Kaplan, M.A Sevostyanov. Receiving finely divided metal powder by inert gas atomization // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 347 (2018)

СВОЙСТВА СФЕРИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ КОРРОЗИОННОСТОЙКОЙ СТАЛИ 304L

Смирнов С.А.
Россия, Московский Государственный Технический Университет им. Н.Э. Баумана, e-mail: savelyismirnov@yandex.ru

В качестве основного материала для изготовления изделий различными методами 3D печати используются сферические порошки [1]. Для получения качественных изделий необходим сферический порошок, свойства которого должны соответствовать необходимым критериям: сферическая форма, низкое количество примесей, однородность гранулометрического состава [2]. Одними из наиболее перспективных материалов для аддитивного производства являются сферические порошки коррозионностойких сталей. В данной работе были изучены структура и физико-химические свойства сферических порошков стали 304L.

Сферический порошок стали 304L был получен методом газовой атомизации. Сталь 304L имеет следующий состав: Fe≈67, C<0.03, Mn<2.0, P<0.045, S<0.03, Si<0.75, Cr=18.0-20.0, Ni=8.0-12.0. Фракционный состав порошков был определен с помощью лазерного дифракционного анализатора размера частиц Analysette 22 NanoTec производителя Fritsch. Принцип работы лазерного дифрактометра основан на измерении углового распределения интенсивности рассеянного света при прохождении лазерного луча через диспергированный образец. Крупные частицы преимущественно рассеивают свет под малыми углами к лазерному пучку, тогда как мелкие частицы - под большими углами. Размер частиц выражается в виде диаметра сферы эквивалентного объема. Распределение частиц порошка по размерам приведено на рисунке 1. Распределение по размерам имеет бимодальный характер с пиками 20 и 40 мкм.

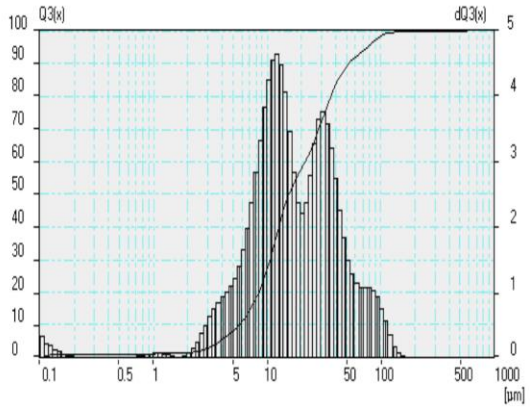


Рис. 1. - Распределение частиц порошка стали 304L по размерам.

Определение содержания массовой доли кислорода и азота в порошке проводили методом восстановительного плавления в токе инертного газа-носителя с последующим детектированием кислорода в инфракрасной ячейке и азота в кондуктометрической ячейке газоанализатора ТС-600 фирмы Leco. В качестве газа-носителя использовался гелий. При определении содержания водорода в образцах использовался также метод восстановительного плавления, только в качестве газа-носителя применялся аргон высокой чистоты. Детектирования водорода осуществлялось в кондуктометрической ячейке газоанализатора RHEN-602 фирмы Leco. Определение содержания углерода проводилось методом восстановительного плавления в керамическом тигле в индукционной печи и детектировалось

по количеству выделившегося газообразного CO_2 в инфракрасной ячейке газоанализатора CS-600 фирмы Leco. Результаты исследования приведены в таблице.

Табл. - Массовая доля кислорода, азота, углерода и водорода в образце порошка.

Сталь	O, %	N, %	C, %	H, %
304L	0,066±0,003	0,21±0,01	0,030±0,001	0,0016±0,0004

Как в видно из таблицы содержание углерода в образце не превышает 0,25%, что соответствует малоуглеродистым сталям. Содержание водорода не превышает 0,001 %, что соответствует нормам для данной марки сталей. Массовая доля кислорода в образце порошка в несколько раз превышает содержание кислорода, характерное для монолитного материала, в котором содержание кислорода не превышает 0,01 %. Повышенное содержание кислорода, по-видимому, связано с высоким уровнем остаточного кислорода в установке. Содержание азота несколько превышено, что может привести к образованию различных дефектов (раковин, трещин и т.п.) при дальнейшем получении изделий аддитивными методами.

Морфология поверхности частиц порошка была изучена с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega II SBU. СЭМ-изображения частиц порошка показаны на рисунке 2. Данные, полученные с помощью СЭМ, подтверждают бимодальный характер распределения частиц по размерам. Большинство частиц имеют сферическую форму. Однако некоторые частицы имеют дефекты на поверхности, которые представлены в основном сателлитами. Образование сателлитов также может быть связано с особенностями получения порошка.

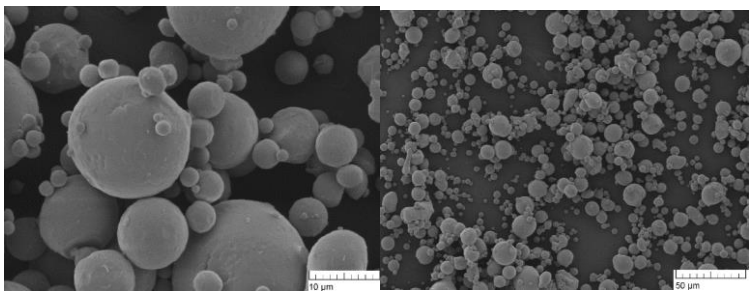


Рис. 2. - СЭМ-изображения частиц порошка стали 304L.

Рентгеноструктурный анализ был проведен на рентгеновском дифрактометре «Ultima IV”. Рентгенограмма порошка приведена на рисунке 3. Согласно полученным данным образец состоит из двух фаз – аустенит и феррит. Достаточно узкие пики свидетельствуют о большом (более 1 мкм) зерне.

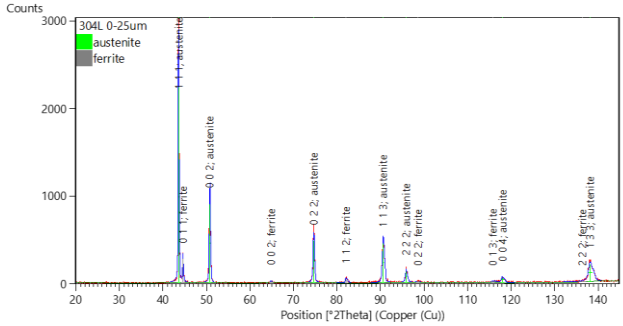


Рис. 3. - Рентгенограмма сферического порошка стали 304L.

Таким образом, можно сделать вывод, что исследуемый порошок удовлетворяет минимальным требованиям для применения в аддитивном производстве. Исследуемый порошок коррозионностойкой стали 304L имеет сферическую форму и размер, подходящий для большинства аддитивных методов. Некоторое превышение содержания азота и кислорода может потребовать дальнейшей постобработки изделия, полученного из данного порошка.

Автор искренне благодарен за мудрые советы и наставления при проведении исследования к.ф.-м.н. А.А. Кирсанкину.

Список литературы:
1. M.A. Smirnov, M.A. Kaplan and M.A. Sevostyanov. Receiving finely divided metal powder by inert gas atomization // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 347 (2018) 012033
2. Каплан М.А., Смирнов М.А., Кирсанкин А.А., Севостьянов М.А. Свойства изделий из титанового сплава Ti-6Al-4V, полученных методом селективного лазерного плавления // Физика и химия обработки материалов 2019, № 3, с. 46-57

МАГНИТНЫЕ ГИСТЕРЕЗИСНЫЕ СВОЙСТВА ПОРОШКОВЫХ МАГНИТОТВЕРДЫХ СПЛАВОВ Fe-30Cr-8Co и Fe-30Cr-16Co, СПЕЧЕННЫХ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРНЫХ РЕЖИМАХ

Устюхин А.С.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, fcbneo@yandex.ru

При традиционном производстве магнитных сплавов системы Fe-Cr-Co методами порошковой металлургии применяют высокую температуру спекания прессовок (около 1400 °c) [1-3], что требует больших энергозатрат. Хорошо известно, что магниты системы fe-cr-co сильно теряют в магнитных гистерезисных свойствах, если в их структуре присутствует немагнитная γ-фаза. Формирование нежелательной γ-фазы стимулирует повышение содержания кобальта в fe-cr-co сплавах и понижение температуры спекания.

Недавние исследования порошковых fe-cr-co сплавов [4] показали, что сплавы с низким и средним содержанием кобальта (от 8 до 16 вес. %) при высоком содержании хрома в сплаве (порядка 30 вес. %) хорошо спекаются даже при относительно низких температурах. В работе были исследованы магнитные свойства порошковых сплавов Fe-30Cr-8Co и Fe-30Cr-16Co при различных температурных режимах спекания.

Сырые прессовки имели относительную плотность ~ 80%. Спекание проводили в температурном интервале 1100 - 1350 с. Плотность образцов сплавов Fe-30Fr-8Co и Fe-30Cr-16Co после спекания оказалась одинаковой и ожидаемо возрастала с повышением температуры спекания от 1100 до 1250 °c с 94 до 98%, что является высоким показателем для данных температурных режимов. Дальнейшее повышение температуры спекания до 1350 °c не оказывает существенного влияния на плотность, значения которой составили порядка 98,5%.

Была проведена термообработка образцов сплавов Fe-30Cr-8Co по нескольким режимам и измерены магнитные свойства. Магнитное поле в ходе ТМО было приложено вдоль оси легкого намагничивания, совпадающей с осью цилиндрического образца. Результаты измерения магнитных свойств спеченных образцов представлены в таблице 1.

Табл. 1. Магнитные гистерезисные свойства порошковых сплавов Fe-30Cr-8Co и Fe-30Cr-16Co, полученных при различных температурах спекания

Сплав	Температура спекания,°C	B_r, Тл	H_{cB}, кА/м	$(BH)_{max}$, кДж/м^3
Fe-30Cr-8Co	1100	1,18 – 1,19	40,7 – 40,8	27,6 – 27,8
	1250	1,21 – 1,23	41,9 – 43,2	34,2 – 35,2
	1350	1,22 – 1,26	40,5 – 42,4	34,4 – 36,0
Fe-30Cr-16Co	1100	1,12 – 1,15	50,8 – 52,4	31,2 – 31,6
	1250	1,17 – 1,20	52,9 – 54,3	34,1 – 35,8
	1350	1,19 – 1,21	54,3 – 54,6	35,6 – 36,0

Из анализа этих результатов следует, что магнитные свойства порошкового сплава Fe-30Cr-8Co при всех режимах спекания находятся на уровне, а иногда и превышают характеристики аналогов, получаемых по литой технологии. Например, магнитные свойства сплава 28Х10КА согласно ГОСТ 24897-81: B_r - 1,1 Тл, H_{cB} - 38 кА/м, $(BH)_{max}$ - 26 кДж/м^3. Нужно отметить, что даже при низкой температуре спекания 1100 °C исследуемые сплавы обладают хорошим уровнем магнитных свойств. Этот факт может положительно сказаться на перспективах использования порошковой металлургии в качестве метода получения сплавов системы Fe-Cr-Co.

Автор выражает благодарность проф. Алымову М.И., Зеленскому В.А., Анкудинову А.Б., Миляеву И.М. за помощь в организации и проведении работы.

Работа была выполнена при поддержке гранта РФФИ 18-03-00666-а «Исследование процессов низкотемпературного спекания при синтезе порошковых магнитотвердых сплавов системы Fe-Cr-Co».

Список литературы

1. Green M. L., Sherwood R. C., Wong C. C. J. Appl. Phys. 1982, Vol. 53, №.3, p. 2398-2400
2. Shatsov, A.A. Metal Science and Heat Treatment., 2004, vol. 46, p. 152–155
3. Алымов М.И., Анкудинов А.Б., Зеленский В.А., Миляев И.М., Юсупов В.С., Устюхин А.С. Физика и химия обработки материалов. 2011. № 3. с. 34-38.
4. A.S. Ustyukhin, A. B. Ankudinov, V. A. Zelenskii, I. M. Milyaev, A. A. Ashmarin, M. I. Alymov. Doklady Physical Chemistry, 2018, Vol. 482 part 2, P.140-144.

ОСОБЕННОСТИ ДИСПЕРСНОГО СОСТАВА НАНОПОРОШКОВ СИСТЕМЫ W-Ni-Fe, ПОЛУЧЕННЫХ В ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЛАЗМЕ ЭЛЕКТРОДУГОВОГО РАЗРЯДА

Фадеев А.А.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, fadeev@imet.ac.ru

Анализ исследований в области изготовления наноструктурных материалов говорит о том, что актуальной задачей является разработка подходов к формированию высокоплотного наноструктурного состояния в тяжелых вольфрамовых сплавах системы W-Ni-Fe при использовании твердофазного метода компактирования их нанопорошковых компонентов [1-4].

Одним из универсальных способов получения нанопорошков металлов, их неорганических соединений и композиций является их синтез в термической плазме электрических разрядов, в частности плазме дугового разряда в контролируемой газовой атмосфере – инертной, восстановительной и окислительной [5-7]. Плазмохимический синтез обеспечивает получение нанопорошков с заданным дисперсным составом, который определяется конкретным применением нанопорошка, например, в изготовлении наноструктурных материалов [8].

Синтез нанопорошков системы W-Ni-Fe (состава ВНЖ-90) в потоке водородсодержащей термической плазмы электродугового плазмотрона наиболее эффективно реализуется при восстановлении смеси порошков оксидов вольфрама, никеля и железа с использованием реактора струйного типа на установке плазмохимического синтеза нанопорошков ИМЕТ РАН [9]. По результатам электронной микроскопии (РЭМ) конечный продукт плазмохимического синтеза состоит из наночастиц с размером в диапазоне от 10 до 250 нм (Рис. 1). Наночастицы имеют преимущественно сферическую форму со структурой «ядро-оболочка», где ядро-вольфрам, а оболочка сплав Ni-Fe.

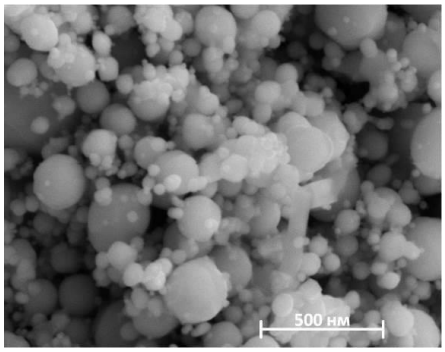


Рис.1 - Результаты РЭМ нанопорошка системыW-Ni-Fe, полученного на установке плазмохимического синтеза ИМЕТ РАН.

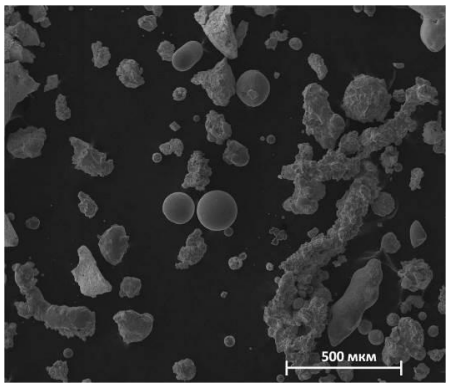


Рис.2 - Результаты РЭМ фракции с размером частиц более 1 мкм в нанопорошке системы W-Ni-Fe.

В процессе эволюции наночастиц системы W-Ni-Fe в объеме реактора происходит изменение их дисперсного состава в результате конденсационного и коагуляционного роста. Управление средним размером наночастиц обеспечивается за счет изменения параметров энтальпии и скорости истечения плазменной струи, концентрации реагентов и условий их ввода в плазменную струю. В результате

экспериментальных исследований установлены факторы, влияющие на процесс формирования частиц с размером более 1 мкм в нанопорошковом продукте (Рис. 2). Основными из них являются: неполная переработка исходного сырья; повторное попадание сформировавшихся наночастиц и агрегатов из наночастиц в высокотемпературные зоны реактора; образование присопловых спёков и их разрушение. Для расширения диапазона используемых режимов получения нанопорошков системы W-Ni-Fe без присутствия фракции с размером частиц более 1 мкм предложены различные конструкционные и технологические схемы, включающие изменение дисперсности и типа используемого сырья, использование плазмохимического реактора горячего типа, а также периодичное удаление спёков, образующихся в присопловой зоне электродугового плазмотрона.

Автор выражает благодарность научному руководителю академику Цветкову Ю.В., сотрудникам лаборатории ИМЕТ РАН №16 Самохину А.В., Алексееву Н.В., Синайскому М.А. за помощь в постановке задачи и проведении исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований президиума РАН «Фундаментальные основы прорывных технологий в интересах национальной безопасности».

Список литературы:

1. Нохрин А.В., Чувильдеев В.Н., Болдин М.С., Лопатин Ю.Г., Мелехин Н.В. Сверхпрочные наноструктурные тяжелые вольфрамовые сплавы для поражающих элементов боевых частей. Боеприпасы, 2013, № 3. — С. 23–27.
2. Чувильдеев В.Н., Москвичева А.В., Нохрин А.В., Баранов Г.В., Благовещенский Ю.В., Котков Д.Н., Лопатин Ю.Г., Белов В.Ю. Сверхпрочные нанодисперсные вольфрамовые псевдосплавы, полученные методами высокоэнергетической механоактивации и электроимпульсного плазменного спекания. Доклады академии наук, 2011, Т. 436, № 4. — С. 478–482.
3. Чувильдеев В.Н., Нохрин А.В., Баранов Г.В., Москвичева А.В., Болдин М.С., Котков Д.Н., Сахаров Н.В., Благовещенский Ю.В., Шотин С.В., Мелехин Н.В., Белов В.Ю. Исследование структуры и механических свойств нано- и ультрадисперсных механоактивированных тяжелых вольфрамовых сплавов. Российские нанотехнологии, 2013, Т. 8, № 1-2. — С. 94–104.
4. Чувильдеев В.Н., Нохрин А.В., Болдин М.С., Сахаров Н.В. Баранов Г.В., Белов В.Ю., Попов А.А., Ланцев Е.А., Смирнова Е.С. Влияние высокоэнергетической механоактивации на кинетику твердофазного спекания ультрамелкозернистого тяжелого вольфрамового сплава. Доклады академии наук, 2017, Т. 476, №3. — С. 1–5.
5. Цветков Ю.В., Панфилов С.А. Низкотемпературная плазма в процессах восстановления. М., Наука, 1980.
6. Tsvetkov Yu.V. Plasma metallurgy: current state, problems and prospects, Pure Appl. Chem. 1999. v. 71. №. 10. pp. 1853–1862.
7. Туманов Ю.Н. Плазменные, высокочастотные, микроволновые и лазерные технологии в химико-металлургических процессах. 2010, Физматлит, 968 с.
8. Ремпель А.А. Нанотехнологии, свойства и применение наноструктурных материалов. Успехи химии, 2007, Т. 76, №5. – С. 474–500.
9. Фадеев А.А., Самохин А.В., Алексеев Н.В., Цветков Ю.В. Получение композитных нанопорошков W–Ni–Fe в термической плазме дугового разряда. Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского, 2013, № 2(2). — С. 66–71.

СЕКЦИЯ 6 «ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ОБРАБОТКИ ПЕРСПЕКТИВНЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ»

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ФТОРИДОВ В НИТРАТНЫХ РАСПЛАВАХ

Александров А.А.

Россия, РТУ – МИРЭА Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, alexandrov1996@yandex.ru

Неорганические фториды – класс неорганических соединений, обладающий рядом уникальных оптических, механических и других свойств. Благодаря проявляемым ими свойствам, фториды находят

своё применение как лазерные материалы, сцинтилляторы, ионные проводники, материалы для биомедицинских применений и в других областях науки и техники. Существует несколько методик, по которым получают фториды щелочных (Щ), щелочноземельных (ЩЗ) и редкоземельных (РЗ) элементов. Большинство из них сталкивается с проблемой пирогидролиза.

Используемая в данной работе методика синтеза из нитратных расплавов позволяет проводить реакцию в безводной жидкой среде при температурах устойчивости растворителя [1]. Одной из первых работ, посвящённых изучению взаимодействия нитратов РЗ элементов с фторидом натрия, является работа группы Л.Р. Бацановой [2]. Идея синтеза состоит в понижении температуры плавления реакционной системы за счёт образования эвтектических смесей нитратов: между растворителем и исходными реагентами. В качестве исходных реагентов используются нитраты ЩЗ и РЗ элементов. В качестве растворителей нитраты лития $LiNO_3$ и натрия $NaNO_3$. При этом диапазон температурной устойчивости $LiNO_3$ лежит в пределах 260–600 °C, а $NaNO_3$ – 310 – 500 °C. Фторирующими агентами являются фторид лития LiF и фторид натрия NaF, соответственно. Типичное уравнение реакции:

$Ca(NO_3)_2 + 2NaF \rightarrow CaF_2\downarrow + 2NaNO_3$.

Цель настоящей работы состоит в том, чтобы изучить фазообразование в системе CaF_2–SrF_2, а также изучить растворимость LaF_3 в твёрдых растворах состава $Sr_{1-x}La_xF_{2+x}$ в нитратных расплавах при различных температурах.

Фазовый состав и морфологию образцов исследовали методами рентгенофазового анализа РФА (Bruker D8 Advanced с CuKα излучением) и сканирующей электронной микроскопии СЭМ (Carl Zeiss NVision 40) с приставкой для проведения рентгеноспектрального микроанализа (Oxford Instruments X-MAX).

На рисунке 1 приведена микрофотография двухфазного образца с номинальным составом 90% мол. SrF_2 – 10% мол. LaF_3, полученного прямым синтезом из нитратного расплава.

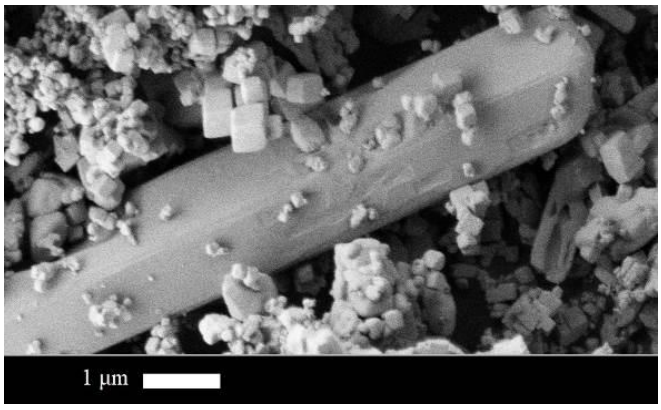


Рис. 1. – Микрофотография образца номинального состава $Sr_{0.9}La_{0.1}F_{2.1}$, синтезированного при T = 450 °C.

Были установлены границы растворимости фторида лантана во флюоритной структуре фторида стронция при температуре 400 °C. По результатам расчёта на основании данных РФА, растворимость составила 45% мол. LaF_3.

В системе CaF_2–SrF_2 обнаружено расхождение полученных результатов с фазовой диаграммой, представленной в литературе [3]. Был получен однофазный образец твёрдого раствора с общей формулой $Ca_{1-x}Sr_xF_2$, где x = 0.5, при температуре проведения процесса равной 450 °C. Что почти на 400 °C меньше температуры верхней критической точки купола распада твёрдого раствора $Ca_{1-x}Sr_xF_2$.

Выражаю благодарность за помощь в проведении работы, выполнении части анализов и обсуждении результатов работы следующим коллегам: Фёдорову П.П., Маяковой М.Н., Воронову В.В., Баранчикову А.Е., Кузнецову С.В., Поминовой Д.В., Япрынцеву А.Д.

Список литературы:

1. Fedorov P., Mayakova M., Alexandrov A., et al. The Melt of Sodium Nitrate as a Medium for the Synthesis of Fluorides // Inorganics. – 2018. – № 6. – 38.

2. Бацанова Л.Р., Куприянова А.К., Дорошенко В.И. Исследование взаимодействия нитратов редкоземельных элементов с фторидом натрия в расплаве $NaNO_3$ // Неорганические материалы. – 1971. – Т. 7, №10. С. – 1876-1877.

3. П.П. Федоров, С.Н. Ушаков, М.А. Усламина, Е.В. Чернова, С.В. Кузнецов, В.В. Воронов, A. Duvel, P. Heitjans, А.А. Пыненков, К.Н. Нищев, В.В. Осико. Устойчивость фронта кристаллизации твердого раствора $Ca_{1-x}Sr_xF_2$ по отношению к концентрационному переохлаждению // Кристаллография. – 2018. – Т. 63, № 5. С. – 820-826.

СИНТЕЗ СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ СО СТРУКТУРОЙ ГАЛЛУАЗИТА РАЗЛИЧНОЙ МОРФОЛОГИИ

Аликина Ю.А.

Россия, Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, morozowa_u_a@mail.ru

Слоистые силикаты каолиновой подгруппы со структурой галлуазита относятся к одним из немногих представителей слоистых силикатов, способных формировать нанотрубчатую морфологию как основную. При этом в отличие от другого представителя слоистых силикатов с нанотрубчатой морфологией - хризотила, галлуазит малотоксичен, что делает его пригодным для медицинских применений. Силикаты каолиновой группу могут также образовывать частицы другой морфологии – пластины, слои, сферы, свойства некоторых из них в настоящий момент мало изучены, а также не были синтезированы в лабораторных условиях. Однако возможность получать с помощью направленного гидротермального синтеза образцы силикатов каолиновой подгруппы с заданной морфологией позволяет использовать их в качестве модельных объектов для исследования влияния морфологии на их сорбционную способность, каталитическую и биологическую активность, а также токсичность.

Целью представляемого исследования является разработка методики синтеза соединений со структурой галлуазита различной морфологии (трубчатой, сферической, пластинчатой), изучение их свойств и проведение сравнительной характеристики.

На основании подхода, разработанного в лаборатории исследования наноструктур ИХС РАН, был синтезирован ряд образцов из гелей состава $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot nH_2O$ различной морфологии. В результате проведения экспериментов была установлена определенная зависимость, получаемой морфологии от температуры синтеза. Низкотемпературная обработка алюмосиликатных гелей в диапазоне температур от 200 до 250 °С способствует образованию сферической морфологии, дифрактограмма и параметры элементарной ячейки которой схожи с природной формой галлуазита.

Средний размер полученных частиц составляет 80-300 нм, при температуре ниже 200 ºС образуется аморфное соединение. Также, по микрофотографиям (рис.1), полученным методом СЭМ, было отмечено, что сферы располагаются на поверхности других частиц неопределенной морфологии, в связи с этим было проведено дополнительное исследование - продольный разрез методом фокусированного ионного пучка. Таким образом, была выявлена губчатая морфология данных частиц.

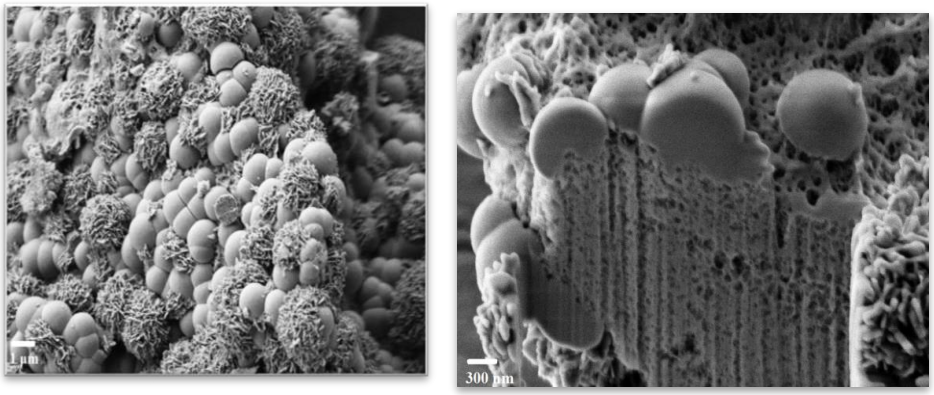


Рис. 1. – слева – СЭМ галлуазита сферической морфологии, справа – поперечный срез частицы галлуазита, приготовленный методом ФИП

Повышение температуры синтеза до 350 ºС ведет к образованию трубчатой и пластинчатой морфологии, что показано на рисунке 2, примерные размеры: длина 600–2400 нм, внешний диаметр 150–500 нм. Проведено сравнение с природным каолинитом, положение характеристических пиков отражения и параметры элементарной ячейки синтезированного образца показывает их предельную схожесть. Выше данного значения температур образуются примеси.

По итогам измерения, удельная поверхность образцов с нанотрубчатой морфологией составляет 21 $м^2$/г, что схоже с соответствующими значениями для природных нанотубулярных образцов – 40 $м^2$/г. Удельная поверхность образцов со сферической морфологией составила 450-470 $м^2$/г. Сорбционная емкость синтетического нанотрубчатого галлуазита несколько ниже (25 мг/г), чем у природного минерала (40 мг/г). При этом сорбционная способность образцов со сферической морфологией в четыре раза превышает таковую для образцов с трубчатой морфологией (как природных, так и синтетических образцов), и находится на уровне значений, характерных для активированного угля. Вероятно, данный факт может быть объяснен включениями губчатой структуры.

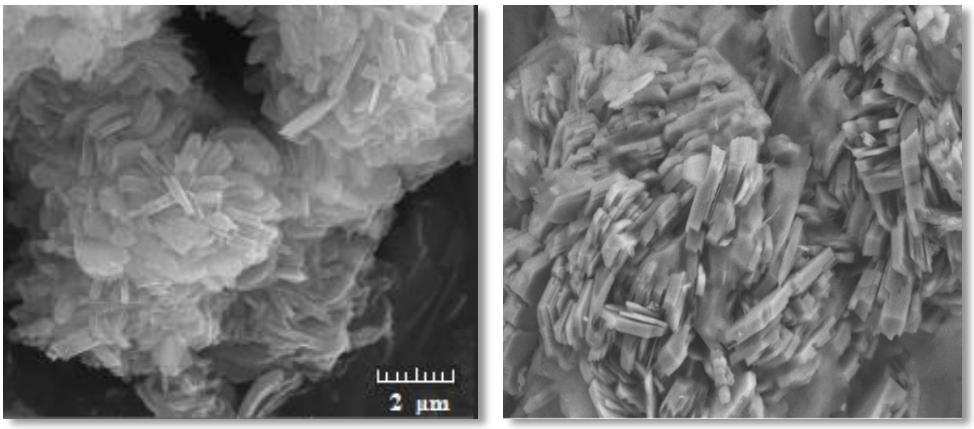


Рис. 2. – слева – СЭМ галлуазита трубчатой, справа – и пластинчатой морфологии.

Полученные результаты открывают широкие перспективы получения новых материалов с улучшенными свойствами путем направленного гидротермального синтеза заданной морфологии.

В дальнейшем планируется продолжение эксперимента по синтезу алюмосиликатов со структурой галлуазита с варьированием условий, с использованием химических реакторов Premex Avalon (Швейцария), с возможностью осуществления перемешивания в ходе синтеза; микроволновой нагрев смеси исходных реагентов (с помощью устройства микроволнового гидротермального синтеза MARSxS). Изучение сорбционной способности галлуазита различной морфологии по отношению к противоопухолевым препаратам, а также исследование биологической активности.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.х.н. Голубевой О.Ю. за помощь в проведении экспериментов и обсуждении результатов исследования, а также Калашниковой Т.А.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-03-00156 «Синтез, исследование механизмов формирования и трансформации слоистых силикатных наноструктур в гидротермальных условиях»

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ САПФИРА И ФОРМИРОВАНИЕ ПЛАЗМОННЫХ НАНОЧАСТИЦ ПРИ ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННОМ ТЕРМОПЛАЗМОННОМ ЖИДКОСТНОМ СТРУКТУРИРОВАНИИ

Атанова А.В.

Россия, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, atanova.a@crys.ras.ru

В основе технологии ЛИЖТ лежат процессы взаимодействия лазерного излучения с высокопоглощающей жидкостью в локализованной области у поверхности образца с последующей передачей накопленного изучения материалу. Когда в качестве поглощающей среды используется раствор с (около)резонансным плазмонным поглощением, реализуется вариант термоплазмонного LIBWE [1, 2], который обеспечивает травление таких трудных для обработки материалов, как сапфир и алмаз, с высоким качеством поверхности и скоростями до нескольких мкм/сек. В работе представлены результаты исследования процесса формирования каналов на поверхности сапфировой пластины и наночастиц серебра в высокопоглощающем растворе $AgNO_3$ и в каналах методом лазерно-индуцированного жидкостного травления (ЛИЖТ, Laser-Induced Backside Wet Etching – LIBWE).

В качестве образцов использовались полированные с двух сторон сапфировые подложки базисной ориентации диаметром 50,8 мм и толщиной ~0,45 мм. Для облучения образцов использовали твердотельный лазер с диодной накачкой TECH-527 Basic (Лазер-компакт, Россия) с длиной волны

λ = 527 нм, длительностью лазерного импульса τ = 5 нс, максимальной энергией в импульсе E = 250 мкДж, линейной поляризацией 100:1, расходимостью <3 мрад. Подлежащую травлению пластинку устанавливали в качестве передней стенки разборной кюветы, которую заполняли рабочей жидкостью – насыщенным 5-молярным водным раствором нитрата серебра ($AgNO_3$), лазерно-индуцированное разложение которого обеспечивает появление в системе высокопоглощающих наночастиц серебра и эффект термоплазмоники. Эксперименты по лазерно-плазмонному микроструктурированию образцов сапфира проводили при частоте следования импульсов 1 кГц и энергиях лазерного излучения до 25 мкДж в импульсе.

Геометрию, химический состав и структуру полученных на поверхности сапфировой пластины каналов исследовали методами сканирующей (СЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии на приборах FEI Scios и FEI Tecnai Osiris (200 кВ), соответственно. Карты распределения химических элементов в просвечивающем микроскопе получали в сканирующем режиме (СПЭМ) при регистрации сигнала системой кремниевых детекторов для сверхбыстрого элементного картирования. Кристаллическую структуру поверхности каналов и частиц исследовали методами высокоразрешающей электронной микроскопии (ВРЭМ) и электронной дифракции.

В процессе ЛИЖТ на поверхности пластины сапфира было сформировано 9 параллельных каналов различной глубины – от 1-2 мкм до 220 мкм. (рис. 1). Для проведения тонких исследований на просвечивающем электронном микроскопе был изготовлен поперечный срез одного из каналов с помощью фокусированного ионного пучка.

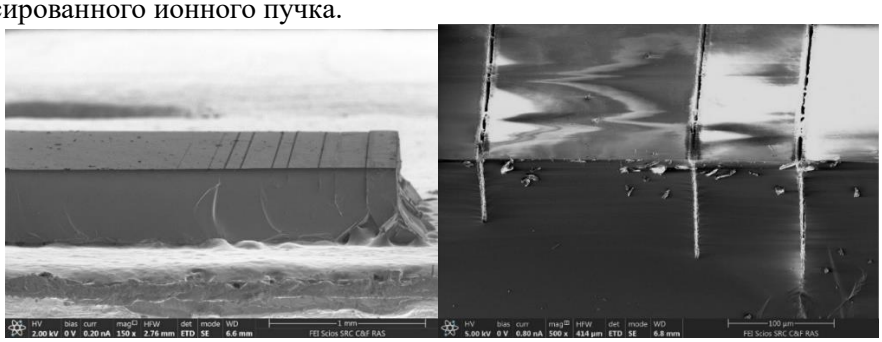


Рис. 1. СЭМ-изображения каналов, образованных на поверхности сапфировой пластины методом ЛИЖТ

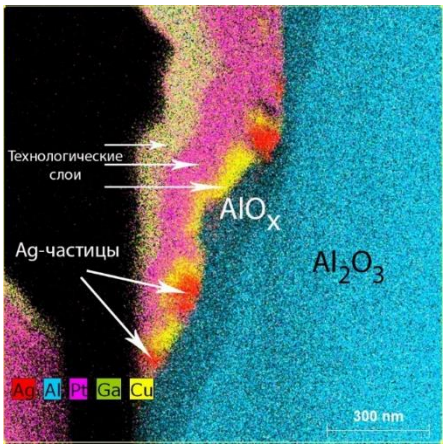


Рис. 2. – Карта распределения химических элементов одной из стенок канала в поперечном сечении

На рис.2 представлена карта распределения химических элементов одной из стенок канала в поперечном сечении. Распределение алюминия (показано голубым цветом) очерчивает границы сапфировой стенки. Слои меди (желтый) и платины (розовый) являются технологическими и предназначены для снятия накапливающегося заряда и защиты поверхности от растравливания. Присутствие галия обусловлено процессом изготовления ламели, т.к. травление образца осуществлялось фокусированным пучком Ga-ионов. Интерес представляют сформированные на поверхности сапфира серебряные частицы – именно такие частицы образуются в процессе ЛИЖТ из насыщенного раствора нитрата серебра и обеспечивают термоплазмонное структурирование поверхности. Размер образованных частиц лежит в диапазоне от 1–2 до 50 нм, а их кристаллическая решетка соответсвует решетке серебра (пр. гр. Fm3m). Комплексные исследования методами СПЭМ,

ВРЭМ и электронной дифракции позволили определить, что полоса вдоль поверхности с ослабленной интенсивностью алюминия является нестабильным аморфным оксидом типа AlO_x.

Автор выражает благодарность коллективу научных сотрудников: д.ф.-м.н. Жигалиной О.М., к.ф.-м.н. Хмеленину Д.Н. д. ф.-м.н. Свиридову А.П. и к.ф.-м.н. Цветкову М.Ю. за предоставленные образцы, помощь в проведении исследований и обсуждении результатов.

Исследования проведены при поддержке гранта РФФИ №18-02-00420.

Список литературы:

1. M.Yu. Tsvetkov, V.I. Yusupov, N.V. Minaev, P.S. Timashev, K.M. Golant, and V.N. Bagratashvili, “Effects of thermo-plasmonics on laser-induced backside wet etching of silicate glass,” Laser Physics Letters 13, 106001 (2016).
2. М.Ю. Цветков, Н.В. Минаев, А.А. Акованцева, П.С. Тимашев, А.Э. Муслимов и В.М. Каневский, “Термоплазмонное лазерно-индуцированное жидкостное травление сапфира,” Квантовая электроника 49, 133-140 (2019).

СВС-ЭКСТРУЗИЯ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Ti-B-Fe И ИХ МОДИФИЦИРОВАНИЕ НАНОПОРОШКОМ ALN

Болоцкая А.В.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук, moon@ism.ac.ru

На сегодняшней день, одной из важных задач является повышение работоспособности и надежности рабочих частей деталей и механизмов, подверженных интенсивному износу. Повышение износостойкости деталей является актуальной задачей машиностроения. Метод электроискрового легирования (ЭИЛ) позволяет проводить локальное упрочнение и восстановление деталей, при этом данный метод является простым и экономичным. Грамотный выбор качественных электродных материалов повысит эффективность применения электроискрового покрытия, которое должно отвечать за высокий уровень физико-механических свойств и эксплуатационных характеристик поверхности [1,2].

Сочетание таких свойств как тугоплавкость, сверхтвердость и жаропрочность делает диборид титана TiB_2 наиболее перспективным компонентом металлокерамического композиционного материала (МКМ). Так же при формировании структуры и свойств МКМ важным является выбор металлической связки. Для материалов на основе боридов титана металлическая связка железа обладает хорошей химической устойчивостью и высокой смачиваемостью. Получают такие МКМ как правило методами порошковой металлургии. Однако данные технологии имеют ряд недостатков, связанных с длительностью технологического процесса и наличием остаточной пористости в конечном продукте [3,4].

Проблему остаточной пористости можно решить, получая такие электродные материалы методом СВС-экструзии. Данный метод позволяет получать компактные керамические материалы с низким коэффициентом пористости, не более 5% [5,6].

Данная работа направлена на изучение влияния наномодификатора нитрида алюминия на структуру и физико-механические свойства компактных МКМ на основе системы Ti-B-Fe, полученных методом СВС-экструзии. Наномодификатор AlN получали в СамГТУ по азидной технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [7].

В результате проделанной работы методом СВС-экструзии были получены компактные МКМ на основе системы Ti-B-Fe без добавления наномодификатора AlN и с 3 и 5 масс % AlN. Проведено исследование фазового состава, структуры и физико-механических свойств, полученных МКМ.

Автор выражает благодарность научным консультантам к.т.н. Бажину П.М и к.т.н. Михееву М.В.

Список литературы:

1. Иванов В. И., Бурумкулов Ф. Х. Упрочнение и увеличение ресурса объектов электроискровым методом: классификация, особенности технологии // Электронная обработка материалов. – 2010. – №. 5. – С. 265.

2. Верхотуров А. Д., Николенко С. В. Классификации. Разработка и создание электродных материалов для электроискрового легирования // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2010. – №. 2. – С. 13-22.
3. Колесникова К.А. Композиционные износостойкие покрытия системы Ti-B-Fe, полученные методом электронно-лучевой наплавки в вакууме // Томск: Автореферат диссертации, 2008, – С. 18.
4. Уманский А. П. и др. Электроискровое упрочнение стали композиционными материалами системы TiB2-(Fe-Mo) // Авиационно-космическая техника и технология. – 2012. – №. 9. – С. 214–218.
5. Константинов А.С., Болоцкая А.В., Бажин П.М., Столин А.М., СВС-экструзия длинномерных стержней на основе TiB/Ti // Вестник СамГТУ, серия «Технические науки», 2017, № 4. С. 160-165.
6. Болоцкая А.В., Михеев М.В., Бажин П.М., Столин А.М., Титова Ю.В., Влияние наночастиц нитрида алюминия на структуру, фазовый состав и свойства материалов на основе TiB/Ti, полученных методом СВС-экструзии // Перспективные материалы, 2019, №. 1. – С. 73-80.
7. Амосов, А.П. Азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза микро- и нанопорошков нитридов. [Текст] / А. П. Амосов, Г. В. Бичуров // М.: Машиностроение – 1, 2007. – С. 526.

КИНЕТИКА ТВЕРДОФАЗНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ПРИ СИНТЕЗЕ ЦЕОЛИТА ТИПА А

Борисова Т.Н.

Россия, Ивановский государственный химико-технологический университет,
borisova.tat.n@gmail.com

Для исследования твердофазных процессов, синтезированного из смеси метакаолина и гидроксида натрия гранулированного цеолита типа А, нашли применение изоконверсионные методы анализа. Для математической обработки данных неизотермической кинетики используют модель-независимые методы, такие как интегральные анализы Озава–Флинн–Уолла (OFW) [1, 2] и Киссинджер–Акахира–Суносе (KAS) [3] которые позволяют компенсировать неоднозначные экспериментальные измерения дифференциальных методов.

При исследовании цеолитных систем методами изоконверсионного кинетического анализа представляет интерес температурный интервал 500–800 °С, в котором протекают реакции синтеза прекурсоров цеолита – алюминатов натрия.

Как показали экспериментальные данные, термическая обработка смесей до 500 °С не приводит к изменению фазового состава образцов, наблюдается только уменьшение интенсивности рефлексов кристаллических фаз. На TG-кривых образцов в диапазоне температур до 100–125 °С имеются потери массы, которые сопровождаются эндоэффектами на DSC-кривых. Эти потери массы связаны с удалением слабосвязанной адсорбированной воды. Дальнейшее нагревание до ~ 500 °С также сопровождается потерями массы. В совокупности с данными рентгенофазового анализа можно предположить о протекании реакций дегидратации.

$$|Na_{12}(H_2O)_{27}|[Al_{12}Si_{12}O_{48}] \rightarrow |Na_{12}|[Al_{12}Si_{12}O_{48}] + 27H_2O\uparrow, \quad (I)$$

$$Na_2Al_2O_4(H_2O)2.5 \rightarrow Na_2Al_2O_4 + 2.5H_2O\uparrow. \quad (II)$$

Прокаливание образцов при температуре 600 °С приводит к появлению на дифрактограмме рефлексов алюмосиликатов натрия $Na_6Al_4Si_4O_{17}$. Синтез алюмосиликата натрия может происходить по следующим брутто-реакциям:

$$2Al_2Si_2O_7 + 6NaOH \rightarrow Na_6Al_4Si_4O17 + 3H_2O\uparrow, \quad (III)$$

$$|Na_{12}|[Al_{12}Si_{12}O_{48}] + 6NaOH \rightarrow 3Na_6Al_4Si_4O_{17} + 3H_2O\uparrow, \quad (IV)$$

$$2Na_2Al_2O_4 + 4SiO_2 + 2NaOH \rightarrow Na_6Al_4Si_4O_{17} + H_2O\uparrow. \quad (V)$$

Дальнейшее повышение температуры до 800 °С приводит к образованию алюмосиликатов натрия $Na_8Al_4Si_4O_{18}$, а также муллита и диоксида кремния. После прокаливания при температуре 900 °С образуется хорошо окристаллизованного $Na_8Al_4Si_4O_{18}$, а также муллита, диоксида кремния и нефелин. Параметр элементарной ячейки цеолита типа А увеличивается с повышением температуры прокаливания более 500°. Этот эффект объясняется термическим разрушением каркаса цеолита.

Необходимо отметить, что способ предварительной обработки смеси метакаолина и гидроксида натрия оказывает влияние на характер изменения кажущейся энергии активации. Так, для смеси без предварительной обработки значения Е достаточно быстро увеличиваются с 80 до 280–300 кДж/моль и при степенях превращения более 0.4 остаются на постоянном уровне (табл. 1), что свидетельствует о постоянстве механизма реакции при этих степенях превращения.

В смесях после ультразвуковой обработки монотонное увеличение значений кажущейся энергии активации наблюдается практически во всем диапазоне степеней превращения и только при значениях x> 0.7–0.9 выходит на постоянный уровень около 250 кДж/моль.

Таким образом, при исследования фазовых превращений и кинетики твердофазных процессов установлено, что рассчитанные значения кажущейся энергии активации и предэкспоненциальный множитель с использованием методов Озава–Флинн–Уолла и Киссинджер–Акахира–Суносе дают близкие результаты (табл. 1). Рост кажущейся энергии активации с увеличением степени превращения свидетельствует об изменении механизма реакции. В смесях после ультразвуковой обработки и механохимической активации значения кажущейся энергии активации меньше, чем в смеси без обработки.

Табл. 1. – Значения кажущейся энергии активации в зависимости от степени превращения и способа обработки

Степень превращения, *x*	Кажущаяся энергия активации, *E*, кДж/моль					
	Без обработки		Ультразвуковая обработка		Механохимическая активация	
	OFW	KAS	OFW	KAS	OFW	KAS
0,02	83,1	73,9	55,4	73,9	82,3	40,6
0,05	117,8	110,1	59,9	110,1	84,8	48,7
0,1	138,0	131,0	73,7	131,0	87,7	62,3
0,2	177,1	171,6	91,5	171,6	105,4	81,4
0,3	289,6	289,6	112,7	289,6	115,3	99,7
0,4	280,6	271,0	124,7	271,0	146,6	114,0
0,5	308,8	268,0	144,9	268,0	184,6	126,4
0,6	288,5	274,0	159,0	274,0	181,3	138,6
0,7	305,4	259,7	168,7	259,7	255,1	151,1
0,8	283,3	279,9	172,7	279,9	256,9	158,7
0,9	306,3	292,8	211,0	292,8	285,0	205,0
0,95	290,4	276,0	264,7	276,0	301,0	234,1
0,98	272,0	258,4	281,4	258,4	298,0	227,1

Автор выражает благодарность за помощь в проведении работ и обсуждении полученных результатов научному руководителю к.т.н., доц. ФГБОУ ВО «ИГХТУ» Гординой Наталье Евгеньевне.

Список литературы:

1. Ozawa T. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1965. V. 38.
2. Flynn J.H., Wall L.A. // J. Polymer Sci. B: Polymer. 1966. Lett. 4. P. 323.
3. Kissinger H.E. // J. Res. Natl. Bur. Stand. 1956. V. 57. P. 217.

СИНТЕЗ ТВЕРДОГО ЭЛЕКТРОЛИТА $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГИДРОКСИДА ЛИТИЯ

Бочарова И.В.

Россия, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева ФИЦ Кольского научного центра РАН, zorenko_2000@mail.ru

Твердый электролит $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ со структурой граната является представителем нового семейства литий-ионных проводников, обладающих достаточно высокой ионной проводимостью для использования в твердотельных аккумуляторах и химической стойкостью к металлическому литию [1]. В этой связи синтез и исследование ионной проводимости $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ являются актуальными.

В настоящее время известны различные способы синтеза $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (твердофазный, золь-гель, твердофазный с предварительной механической активацией, метод совместного осаждения, метод сжигания) [2]. Недостатками методов являются спекание при высокой температуре, измельчение продукта на каждом этапе, значительное время выдержки и продолжительность процесса.

Для синтеза твердого электролита $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ в качестве литийсодержащего компонента могут быть использованы Li_2CO_3, LiOH, $LiNO_3$. В работе [3] нами был синтезирован $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (LLZ) золь-гель методом с использованием в качестве исходного вещества нитрата лития. В итоге был получен продукт с низкой плотностью и проводимостью.

Целью данной работы являлось получение образцов LLZ с высокой плотностью с использованием $LiOH \cdot H_2O$. Предполагалось, что гидратированный гидроксид лития с низкой температурой плавления (462°C) обеспечит получение образцов с более высокой плотностью.

Фазовый состав образцов LLZ изучали методом РФА с использованием дифрактометра ДРОН-2 (CuK_α-излучение). Ионную проводимость измеряли методом спектроскопии электрохимического импеданса в диапазоне частот $10\text{-}1 \cdot 10^6$ Гц с амплитудой переменного сигнала до 100 мВ. Измерения проводили импедансметром Elins Z-2000 в экранированной ячейке зажимной конструкции.

LLZ имеет две кристаллические модификации: кубическую и тетрагональную. Установлено, что проводимость кубического LLZ при комнатной температуре на несколько порядков выше, чем тетрагонального [4-5]. Стабилизация кубической модификации LLZ возможна за счет допирования, в качестве добавки используют преимущественно алюминий. Согласно данным работы [6], максимальная ионная проводимость для Al-замещенного $Li_{7-3x}Al_xLa_3Zr_2O_{12}$ достигается при x = 0.2, поэтому нами был выбран состав $Li_{6.4}Al_{0.2}La_3Zr_2O_{12}$.

Для синтеза $Li_{6.4}La_3Al_{0.2}Zr_2O_{12}$ исходные вещества ($La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ч, $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ ч.д.а, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ч.д.а) были смешаны после предварительного измельчения в соответствии со стехиометрией:

$$3La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O + 2ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O + 0.2Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O + 6.4LiOH \cdot H_2O \rightarrow Li_{6.4}La_3Al_{0.2}Zr_2O_{12}$$

Исключение составил $LiOH \cdot H_2O$, который был взят в 20% избытке. Смесь исходных веществ помещали в корундовый тигель и нагревали в муфельной печи (скорость нагрева 10 град/мин) и выдерживали 2-4 ч при температуре 900°C. В интервале температур 300-400°C происходило плавление шихты с разложением нитратов, при 800-900°C образовывался спек кремового цвета. Выход продукта составил 98.7% от теоретического.

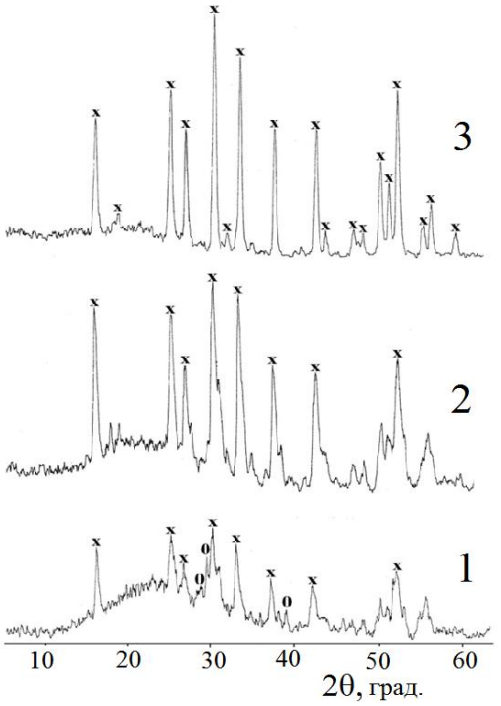


Рис.1. – Дифрактограммы LLZ после спекания при 900°C 2 ч (1), 900°C 4 ч (2) и 1100°C 16 ч (3). Обозначены фазы: x- LLZ, 0- La_2O_3

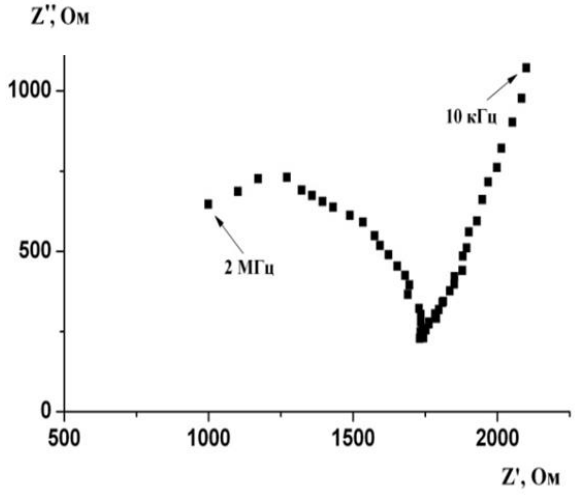


Рис.2. – Годограф импеданса LLZ при комнатной температуре.

На рис. 1 представлены дифрактограммы $Li_{6.4}La_3Al_{0.2}Zr_2O_{12}$ после спекания в виде порошков при 900°C и в виде таблетки после спекания под маточным порошком при 1100°C. Как видно из рисунка, после спекания образца при 900°C в течение 2 ч начинается образование структуры LLZ, однако продукт остается аморфным, в нем присутствует примесная фаза La_2O_3 (JCDD 05-0602) в количестве, практически соизмеримым основному компоненту. С увеличением продолжительности спекания до 4 ч происходит увеличение интенсивности пиков и уменьшение количества примесной фазы. При повышении температуры до 1100°C образуется хорошо окристаллизованный монофазный LLZ.

Для измерения проводимости образцы готовили в виде прессованных таблеток, на торцы которых после спекания при температуре 1100°С в течение 16 ч наносили графитовые электроды. Ионная проводимость $Li_{6.4}La_3Al_{0.2}Zr_2O_{12}$ была рассчитана по формуле:

$$\sigma = \frac{h}{RS}$$

где h – толщина таблетки, см; R – удельное сопротивление, Ом; S – площадь поперечного сечения таблетки, $см^2$.

Удельная ионная электропроводность $Li_{6.4}La_3Al_{0.2}Zr_2O_{12}$ составила при комнатной температуре $1.6 \cdot 10^{-4}$ См/см (рис. 2).

Плотность таблеток после спекания в течение 16 ч достигала 71% от теоретической, т.е. получить таблетки с высокой плотностью при использовании $LiOH \cdot H_2O$ не удалось. В дальнейшем при синтезе LLZ отказались от использования $LiOH \cdot H_2O$, поскольку существенным недостатком гидроксида лития является его гигроскопичность: на воздухе $LiOH \cdot H_2O$ легко поглощает CO_2 с образованием неконтролируемого количества Li_2CO_3, что затрудняет расчеты.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении и анализе результатов исследований к.т.н. старшему научному сотруднику Куншиной Г.Б. Рентгенографические исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП ИХТРЭМС КНЦ РАН.

Список литературы:

1. Murugan R., Thangadurai V. and Weppner W. Fast Lithium Ion Conduction in Garnet-Type $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ // Angew. Chem. Int. Ed. 2007. V. 46. P.7778-7781.
2. Ramakumar S., Deviannapoorani C., Dhivya L. et al. Lithium garnets: Synthesis, structure, Li^+ conductivity, Li^+ dynamics and applications // Progress in Materials Science. 2017. V. 88. P. 325-411.
3. Бочарова И.В. Синтез твердого электролита $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ золь-гель методом / Сборник трудов XV Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов" // М.: ИМЕТ РАН, 2018. С. 385-386.
4. Awaka J., Kijima N., Hayakawa H., Akimoto J. Synthesis and structure analysis of tetragonal $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ with the garnet-related type structure // J. Solid State Chemistry. 2009. V. 182. P. 2046-2052.
5. Ильина Е.А., Александров А.В., Расковалов А.А., Баталов Н.Н. Оптимизация условий приготовления керамического $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ для литиевых источников тока // Журнал прикладной химии. 2013. Т. 86. В. 8. С. 1250-1254.
6. Wachter-Welzl A., Kirowitz J., Wagner R. et al. The origin of conductivity variations in Al-stabilized $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ ceramics // Solid State Ionics. 2018. V. 319. P. 203-208.

ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ И СВОЙСТВ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ФАЗ В СИСТЕМЕ Y – Fe – Co – O

Брюзгина А.В.

Российская Федерация, ФГАОУ ВПО "Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина", anna.brjuzgina@urfu.ru

Актуальность работы обусловлена тем, что соединения с перовскитоподобной структурой в настоящее время вызывают повышенный интерес, благодаря уникальным физико-химическим свойствам, таким как высокотемпературная сверхпроводимость, смешанная электронно-ионная проводимость и др. [1–2]. Для успешной эксплуатации соединений $ABO_{3\pm\delta}$ необходимы знания о методах получения, термодинамической стабильности и физико-химических свойствах подобных соединений. На протяжении последнего десятилетия сложные оксиды $YFe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ изучались, вследствие того что они обладают интересными магнитными свойствами и соответствующими структурными изменениями. Также в системе Y – Fe – Co – O внимание многих исследователей привлекает иттриевый гранат состава $Y_3Fe_5O_{12-\delta}$ [3]. В литературе показано, что исследуемые оксиды обладают каталитической активностью для комплексного окисления углеводородов и могут использоваться в качестве катализаторов горения, датчиков и в виде твердых электролитов [4].

Работа заключалась в изучении фазовых равновесий и физико-химических свойств индивидуальных фаз в системе Y – Fe – Co – O.

По стандартной керамической и глицерин-нитратной технологиям были синтезированы сложные оксиды. Аттестация образцов проводилась с использованием метода рентгенографического анализа на

дифрактометрах Дрон-6 и Shimadzu XRD-7000 в $Cu_{K\alpha}$ излучении. Уточнение параметров и структуры проводилось с помощью полнопрофильного анализа Ритвелда в программе “Fullprof 2018”.

Изучение фазовых равновесий в системе Y – Fe – Co – O проводили при 1373 K на воздухе. Для этого было синтезировано 46 образца с различным соотношением металлических компонентов, из них в указанных условиях получено 18 однофазных, не однофазных – 28.

По результатам рентгенофазового анализа установлено, что в изучаемой системе образуется четыре ряда твёрдых растворов: твёрдые растворы на основе CoO, на основе Fe_2O_3, на основе $CoFe_2O_4$ и на основе феррита иттрия ($YFeO_{3-\delta}$). В Табл. 1 представлены параметры элементарных ячеек и объема индивидуальных фаз, образующихся в данной системе.

Табл. 1. – Параметры элементарных ячеек и объема индивидуальных фаз, образующихся в системе Y – Fe – Co – O

состав	пр. гр.	параметры эл. ячейки, Å			V, (Å)^3
		a	b	c	
$YFeO_{3-\delta}$	*Pnma*	5.586(1)	7.594(2)	5.275(1)	223.81(2)
$CoFe_2O_4$	*Fd3m*	8.389(1)	8.389(1)	8.389(1)	590.27(2)
$Y_3Fe_5O_{12}$	*Ia3d*	12.363(1)	12.363(1)	12.363(1)	1889.55(2)

В данной работе подробно был изучен ряд на основе феррита иттрия $YFe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$. Дифрактограммы образцов были проиндексированы в рамках орторомбической ячейки, пространственная группа *Pnma*. В качестве примера на Рис. 1 представлены рентгенографические данные для $YFeO_{3-\delta}$. По результатам РФА установлено, что однофазные сложные оксиды $YFe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ образуются в интервале составов $0 \le x < 0.45$. Показано, что увеличение содержания кобальта в $YFe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ приводит к монотонному уменьшению параметров и объёма ячеек, что можно объяснить размерным эффектом.

Кислородная нестехиометрия изучалась методом термогравиметрического анализа ($298 \le T,K \le 1373$, $P_{O_2}=0.21$ атм) с использованием термовесов STA 409 PC фирмы Netzsch Gmbh. Восстановление проводили непосредственно в ТГ установке в двух-трех параллелях до исходных оксидов и металлических компонентов. Установлено, что содержание кобальта в $YFe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ приводит к незначительному уменьшению содержания кислорода в образцах.

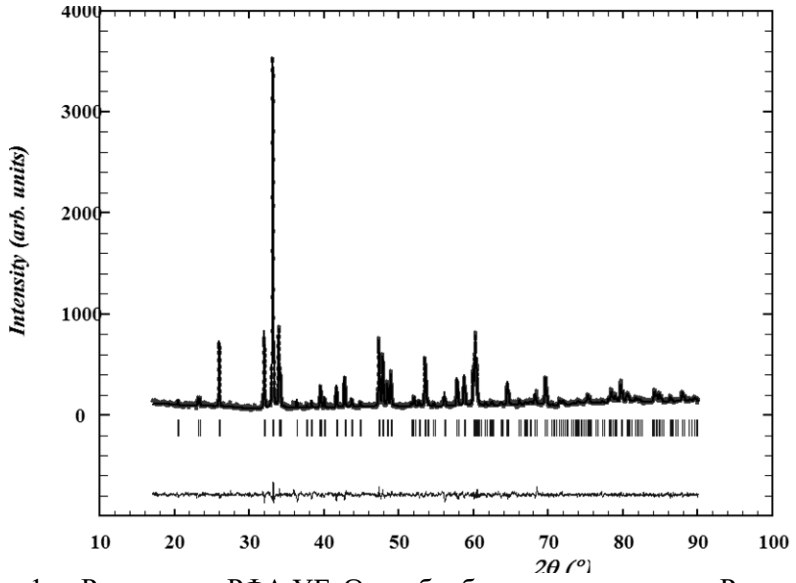


Рис. 1. – Результаты РФА $YFeO_{3-\delta}$, обработанные по методу Ритвелда

По результатам проделанной работы можно сделать следующие выводы: сделан первичный изобарно-изотермической разрез диаграммы состояния системы Y – Fe – Co – O при 1373 K на воздухе, в изучаемых условиях диаграмма была разбита на 8 фазовых полей; определены границы существования твёрдых растворов $YFe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ при 1373 K на воздухе; методом высокотемпературной

термогравиметрии (ТГ) получена зависимость относительной кислородной нестехиометрии для $YFe_{0.55}Co_{0.45}O_{3-\delta}$ от температуры на воздухе; определено содержание кислорода для $YFe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ с $0 \leq x \leq 0.45$ при T = 298 K и P_{O_2}=0,21 атм.

Выражаю благодарность своему научному руководителю д.х.н., с.н.с. Черепанову В.А.

Работа выполнена при поддержке совета по грантам Президента Российской Федерации стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам (Конкурс СП-2019) **№ СП-3689.2019.1** «Получение новых перспективных материалов для электрохимических устройств на основе феррита иттрия-бария».

Список литературы:

1. Kim J.-H. $LnBaCo_2O_{5+\delta}$ oxides as cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells / J.-H. Kim, A Manthiram // J. Electrochem. Soc. − 2008. − Vol. 155. − P. 385-390.
2. Zhang K. Synthesis, characterization and evaluation of cation-ordered $LnBaCo_2O_{5+\delta}$ as materials of oxygen permeation membranes and cathodes of SOFCs / K. Zhang. , L. Ge., R. Ran // Acta Materialia. − 2008. − Vol. 56. − P. 4876-4889.
3. Aono H. New heat generation material in AC magnetic field for $Y_3Fe_5O_{12-\delta}$ based powder material synthesized by reverse coprecipitation method / K. Moritani , T. Naohara , T. Maehara, H. Hirazawa, Y.Watanabe // Mater. Letters. − 2011. − Vol. 65. − P. 1454-1465.
4. Bhat M. Swift heavy ion irradiation effects on structural and magnetic characteristics of $RFeO_3$ (R = Er, Ho and Y) crystals /M. Bhat, B. Kaur, R. Kumar, P.A. Joy, S.D. Kulkarni, K.K. Bamzai, P.N. Kotru, B.M. Wanklyn // Nucl. Instr. & Meth. in Ph. Res.. − 2006. − Vol. 243. − P. 134-142.

ОЧИСТКА КОНЦЕНТРИРОВАННОГО СОЛЕВОГО РАСТВОРА ХЛОРИСТОГО НАТРИЯ ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ

Буча С.В.

Республика Беларусь, Институт общей и норганической химии НАН Беларуси, bucha1003@gmail.com

При переработке полиминеральных руд наряду с основным продуктом – сульфатом калия, на стадии обратной флотации образуется большое количество хлорида натрия (пенного продукта). Пенный продукт в условиях переработки полиминеральных руд содержит неорганические примеси (ионы магния и кальция) и аминосодержащие органические соединения (флотореагенты). Для использования данного побочного продукта требуется его очистка с целью доведения качества до рыночных стандартов. Удалив ионы магния, кальция и аминосодержащее органическое соединение из водно-солевого раствора можно получить хлорид натрия высокой степени очистки, пригодный для пищевых целей. Известные способы очистки растворов хлорида натрия от оганических примесей термический, сорбционный и метод окисления обеспечивают удаление только органических примесей. Очистка от неорганических примесей из концентрированного солевого раствора известково-содовым методом не позволяет удалить органические примеси.

В работе проводилась комплексная очистка водно-солевого раствора хлорида натрия от ионов магния, кальция и аминосодержащих соединений. Для этого в раствор вводили щелочной осадитель (водную суспензию $Ca(OH)_2$ и CaO), в соотношении магния и кальция в исходной смеси 1:1, 1:1,5, 1:5. Затем в систему вводили 30% раствор карбоната натрия. Процесс осаждения вели при постоянном перемешивании и при комнатной температуре. В процессе очистки раствора образовалась кальций-магниевая твердая фаза, которая позволила сорбционно извлечь аминосодержащие соединения из концентрированного солевого раствора. Новую твердую фазу флокулировали полиакриламидным флокулянтом. Полученную двухфазную систему выдерживали до осаждения твердой фазы и осветления жидкой фазы. После жидкую и твердую фазы разделяли центрифугированием в течение 5 минут со скоростью 3000 об/мин. Степень очистки концентрированного солевого раствора хлористого натрия контролировали по содержанию ионов кальция, магния и амина в растворе после осаждения. Анализ концентрации ионов магния и кальция проводили титриметрическим методом. Содержание амина определяли фотоколориметрическим методом на спектрофотометре.

В результате экспериментов установлено, что очистка водно-солевого раствора комплексным методом позволила уменьшить количество ионов магния в растворе более чем в 150 раз, ионов кальция более чем в 60 раз, аминосодержащих органических соединений более чем в 400 раз по сравнению с неочищенным водно-солевым раствором. Степень очистки концентрированного солевого раствора от

органических и неорганических примесей достигает 99,7 %. Концентрированный солевой раствор хлорида натрия с достигнутой степенью очистки может быть использован для получения пищевой соли, соответствующей чистоты.

Выражаю благодарность научному руководителю д.х.н. Воробьевой Е.В. за помощь в проведении экспериментальной работы и при подготовке материалов тезисов.

Список литературы:

1. Shubert H., Halbich W. Das Flotation von KCl und NaCl mit N-Alkylmorpholin und sein theoretische Deutung // Bergakademie. 17 ig., Heft 8, August 1965.
2. Вассерман И.М. Химическое осаждение из растворов. – 1980. – Т. 280. – С.90-164.

ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ СЛОЖНООКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ СО СЛОИСТОЙ СТРУКТУРОЙ

Визнер А.С.

Российская Федерация, Екатеринбург, ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», nastyavizner1998@gmail.com

Данная работа посвящена изучению способов синтеза и кристаллической структуры сложных оксидов, образующихся в системе Y-Ba-Fe-Co-O.

По глицерин-нитратной технологии было получено 27 образцов общего состава $Y_{2-x}Ba_{3+x}Fe_{3-y}Co_{2+y}O_{13+d}$ с различным содержанием иттрия и бария (-0.5≤x≤0.5, y=0 с шагом 0.1), а так же варьированием соотношения железа и кобальта (-1≤y≤0.5, с шагом 0.1, x=0; в области -0.4≤y≤0.2 с шагом 0.05).

Синтез проводили двумя способами: по керамической технологии и глицерин-нитратной с варьированием температуры отжига и давления.

При твердофазном синтезе (при 1373 К на воздухе) через 120 часов отжига, с промежуточными перетираниями в среде этилового спирта через каждые 12 часов, кроме основной фазы наблюдалось образование примесных фаз порядка 5-15 %. В случае цитратного метода (при 1373 К на воздухе) уже через 36 часов отжига наблюдалось образование основной фазы, через 72 часов фаза была полностью сформирована. Таким образом, все образцы для исследования получали по глицерин-нитратной технологии. После отжигов образцы закаляли на массивную металлическую плиту на комнатную температуру со скоростью охлаждения 500 К/мин в зависимости от поставленных задач.

Фазовый состав образцов контролировали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Shimadzu XRD-7000. Для уточнения структуры, определенной методами рентгеновского анализа, использовался метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Исследования проводили на микроскопе JEOL JEM 2100 с гексаборидовым термоэмиссионным катодом при ускоряющем напряжении 200 кВ. Разрешающая способность составляет 0.17 нм.

Обработка рентгенограмм было проведена помощью программного пакета «FullProff».

Согласно результатам РФА установлено, что $Y_2Ba_3Fe_5O_{13+d}$ получается только при пониженных значениях парциального давления кислорода. При lg(P_{O_2}/атм) = – 4 в равновесии с основной фазой присутствовало небольшое количество ферритов иттрия и бария, содержание которых не превышало 5%. При попытках синтеза $Y_2Ba_3Fe_5O_{13+d}$ на воздухе образец представлял собой равновесную смесь трех фаз.

Было установлено, что для кобальт-замещенных составов оптимальными для синтеза являются T=1373 К, lg(P_{O_2}/атм)= 0.21, для состава $Y_2Ba_3Fe_5O_{13+d}$: T=1273 К и lg(PO2/атм)= -4.

Исследование влияния температуры (298 – 1373 К) и парциального давления кислорода (lg(P_{O_2}/атм) = 0.21; -4.5) на устойчивость структуры показали, что с ростом температуры происходит монотонное увеличение параметра a, c и объема элементарной ячейки сложного оксида.

Методом рентгенофазового анализа и просвечивающей электронной микроскопии установлено, что образцы $Y_2Ba_3Fe_{3-y}Co_{2+y}O_{13+d}$ в интервале составов (*y*) -0.3≤y≤-0.2 обладают структурой «$a_p \times a_p \times 3a_p$», а при -0.1≤y≤0.1– «$a_p \times a_p \times 5a_p$», где a_p – параметр идеального кубического перовскита. Методом Le Bail были рассчитаны параметры ячеек для всех однофазных образцов.

Выражаю благодарность своим научным руководителям к.х.н, доц. Урусовой А.С., м.н.с., асп. Брюзгиной А.В.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 8-73-00030.

ИССЛЕДОВАНИЕ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В СИСТЕМЕ Y-Ca-Co-O ПРИ 900ºС

Визнер А.С.

Российская Федерация, Екатеринбург, ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», nastyavizner1998@gmail.com

В данной работе определяли кристаллическую структуру и свойства сложных оксидов, образующихся в системе Y-Ca-Co-O.

На данный момент синтезировано 27 образцов с различным соотношением металлических компонентов, из них в указанных условиях получено 11 однофазных, не однофазных – 16.

Синтез образцов проводили золь-гель методом. Для синтеза использовали оксид иттрия Y_2O_3 (ИтО-В), карбонат кальция $CaCO_3$ (ос.ч.) и металлический кобальт, полученный восстановлением из его оксида при 500 – 600°С в токе водорода.

Образцы растворяли в 4.5 М азотной кислоте HNO_3 (квалификация ч.д.а.) при нагревании, в соответствии с реакциями:

$CaCO_3+2HNO_3=Ca(NO_3)_2+H_2O+CO_2\uparrow$

$Co+4HNO_3=Co(NO_3)_2+H_2O+2NO_2\uparrow$

$Y_2O_3+6HNO_3=2Y(NO_3)_3+3H_2O$

В качестве органического прекурсора использовали лимонную кислоту (квалификация ч.д.а.).

Отжиг образцов проводили в течение 120 часов при 900ºС на воздухе с промежуточными перетираниями в среде этилового спирта.

Для определения фазового состава образцы анализировали методом рентгеновской порошковой дифракции, с использованием дифрактометра Shimadzu XRD-7000 в CuKα-излучении.

Установлено, что в системе образуется 4 твёрдых раствора: $Y_{2-z}Ca_zO_3$ ($0\le z\le 0.1$), на основе кобальтита иттрия $Y_{1-x}Ca_xCoO_{3+\delta}$ ($0\le x\le 0.1$), на основе кобальтита кальция $Ca_{3-n}Y_nCo_2O_6$ ($0\le n\le 0.5$) и $Co_{3-m}Ca_mO_4$ ($0\le m\le 0.15$).

С помощью профильного метода Ритвелда с использованием пакета «FullProf» были уточнены параметры элементарных ячеек для образцов, образующих твёрдые растворы (Табл. 1).

Для образцов на основе кобальтита иттрия $Y_{1-x}Ca_xCoO_{3+\delta}$ ($0\le x\le 0.1$) методом йодометрического титрования, с использованием устройства автоматического титрования (Аквилон АТФ-02), была определена степень окисления кобальта. Растворение образцов проводили в разбавленной соляной кислоте HCl (квалификация ч.д.а.) (3:1), содержащей избыток йодида калия, с протеканием следующей реакции:

$$2Co^{z+}+(z-2)\ I^- \rightarrow 2Co^{2+}+(z-2)I^- \quad (1)$$

Табл. 1. – Параметры элементарных ячеек и объёма индивидуальных фаз в системе Y-Ca-Co-O

состав	Пр. гр.	параметры эл. ячейки, Å			V, (Å)^3
		a	b	c	
$YCoO_{3+\delta}$	*Pbnm*	5.136(2)	5.419(2)	7.361(3)	204.87(1)
$Y_{0.9}Ca_{0.1}CoO_{3+\delta}$		5.139(2)	5.405(2)	7.354(3)	204.94(1)
$Ca_3Co_2O_6$	*R -3c*	9.075(2)		10.378(2)	740.12(1)
$Ca_{2.75}Y_{0.25}Co_2O_6$		9.050(2)		10.440(2)	740.73(1)
$Ca_{2.5}Y_{0.5}Co_2O_6$		9.028(2)		10.507(2)	741.57(1)
Y_2O_3	*Ia3*	10.601(1)			1191.35(1)
$Y_{1.9}Ca_{0.1}O_3$		10.602(1)			1191.69(1)
Co_3O_4	*F d3m*	8.078(1)			527.12(1)
$Co_{2.85}Ca_{0.15}O_4$		8.079(1)			527.32(1)

Поскольку содержание кислорода в кобальтите иттрия может быть связано со средней степенью окисления ионов кобальта $Y^{3+}_{0.9}Ca^{2+}_{0.1}Co^{z+}O_{3+\delta}$, его можно рассчитать по определенному количеству йода, выделившегося в реакции (1).

Количество выделяющегося йода определяли титрованием с тиосульфатом натрия:

$I^-+2S_2O_3^{2-}\rightarrow I^-+S_4O_6^{2-}$

Концентрацию $Na_2S_2O_3$ предварительно определяли хроматометрическим титрованием с использованием точного количества $K_2Cr_2O_7$.

В Табл. 2 представлены результаты йодометрического титрования.

Табл. 2. – Свойства образцов состава $Y_{1-x}Ca_xCoO_{3+\delta}$

Свойство / состав	$YCoO_{3+\delta}$	$Y_{0.9}Ca_{0.1}CoO_{3+\delta}$
Содержание кислорода	3.12	3.05
Степень окисления Co	3.24	3.20

Для расчета коэффициента термического расширения образцы брикетировались под давлением с дальнейшим отжигом при температуре 900ºС в течении 20 ч., с медленным нагревом и охлаждением (≈45º/1ч). После чего определялась плотность образцов (Табл. 3). Рентгеновскую плотность (ρ_r) определяли при помощи программы «FullProff 2017», геометрическую плотность (ρ_g) рассчитывали из линейных параметров.

Табл. 3. – Объёмные характеристики образцов состава $Y_{1-x}Ca_xCoO_{3+\delta}$

Состав	a, мм	h, мм	l, мм	V, мм^3	m, г	ρ_g, г/см^3	ρ_r, г/см^3	Относит., %
$YCoO_{3+\delta}$	1.989	2.427	23.057	111.303	0.3965	3.562	1.457	40.90
$Y_{0.9}Ca_{0.1}CoO_{3+\delta}$	5.065	2.421	23.229	284.843	0.9008	3.162	1.422	44.97

Коэффициенты термического расширения (КТР) измерены на дилатометре Netzsch DIL 402C в интервале температур 25–900ºС на воздухе.

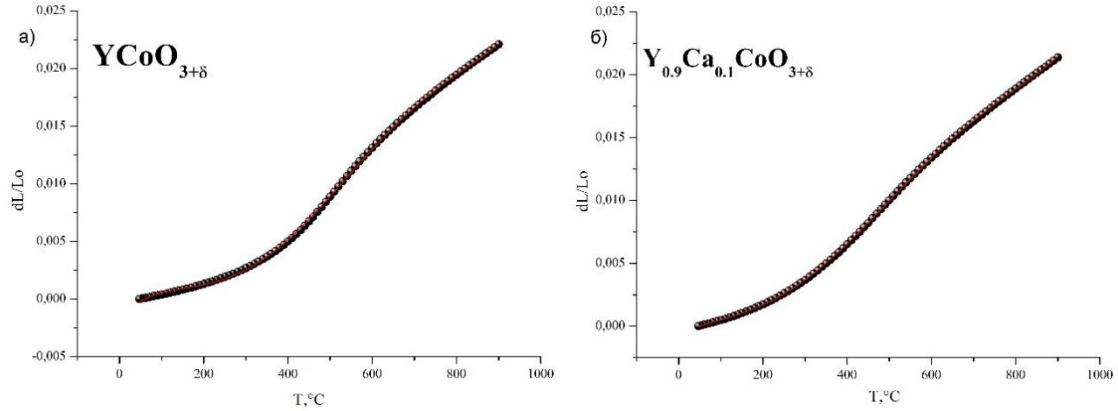


Рис. 1. – Зависимость относительного линейного расширения а) $YCoO_{3+\delta}$ б) $Y_{0.9}Ca_{0.1}CoO_{3+\delta}$

Из рисунка 1 видно, что зависимости линейного (термического) расширения от температуры не имеет линейный характер, поэтому описывается полиномом 5-ой степени:

$$\frac{\Delta L}{L_0} = a + b_1 * T + b_2 * T^2 + b_3 * T^3 + b_4 * T^4 + b_5 * T^5$$

Изобарические коэффициенты термического расширения (α_p) определяли в соответствии с уравнением:

$$\alpha_P = \frac{1}{L_0}\left(\frac{d\Delta L}{dT}\right) = b_1 + b_2 * T + b_3 * T^2 + b_4 * T^3 + b_5 * T^4$$

где T – абсолютная температура, ºС; a, b_1, b_2, b_3, b_4, b_5– некоторые постоянные.

Расчетные значения коэффициентов термического расширения (α_p) кобальтитов во всем исследованном интервале температур представлены в табл. 4.

Табл. 4. – Значения коэффициентов термического расширения для образцов состава $Y_{1-x}Ca_xCoO_{3+\delta}$

Состав	α_p *10^{-5} ºС$^{-1}$	R^2
$YCoO_{3+\delta}$	2.44	0,99973
$Y_{0.9}Ca_{0.1}CoO_{3+\delta}$	1.97	0,99996

Выражаю благодарность своим научным руководителям к.х.н, н.с., доц. Урусовой А.С., м.н.с., асп. Брюзгиной А.В.

ПРОТОННЫЙ ТРАНСПОРТ В КАТИОНДОПИРОВАННЫХ СЛОЖНЫХ ОКСИДАХ НА ОСНОВЕ $BaLaInO_4$

Галишева А.О.

Россия, Уральский Федеральный Университет им. Первого Президента России Б. Н. Ельцина, a.o.galisheva@urfu.ru

Кислороддефицитные сложные оксиды привлекают внимание огромного числа исследователей по всему миру как перспективные материалы для твердооксидных топливных элементов с протонпроводящим электролитом.

Большинство изученных на сегодняшний день протонных проводников характеризуются структурой перовскита или производной от неё. Однако в последние годы появились исследования, посвященные новому классу кислородно-ионных проводников со структурой Раддлесдена-Поппера на основе $BaNdInO_4$. Структура $BaNdInO_4$ представлена двумя чередующимися слоями: 1) перовскитоподобный слой, образованный соединенными вершинами октаэдрами $[InO_6]$ и атомами Ba, расположенными в пустотах между октаэдрами; 2) слой, образованный атомами Nd, расположенными также как в оксиде Nd_2O_3 (в отличие от слоистой структуры типа K_2NiF_4, где второй солеподобный слой KF). Также было показано, что акцепторное допирование $BaNdInO_4$ приводит к увеличению общей проводимости на порядок. В тоже время наличие кислородной разупорядоченности в данных фазах может также создавать предпосылки реализации протонной проводимости в атмосферах с повышенной влажностью. Наличие солевого блока в данных фазах обеспечивает возможность больших концентраций протонных носителей, а вакансионно разупорядоченная матрица перовскитного блока − быстрый ионный транспорт. Таким образом, новый класс протонных проводников со структурой Раддлесдена-Поппера на основе $BaMInO_4$ перспективным для создания с его использованием новых высокоэффективных протонпроводящих электролитов.

В настоящей работе впервые получены сложные оксиды $BaLaIn_{0.9}M_{0.1}O_{4.05}$ (M=Ti, Zr), исследованы их структура и транспортные свойства, доказана способность к гидратации и проявлению протонного переноса.

Выражаю благодарность к.х.н. Тарасовой Н.А. за помощь в постановке задачи и анализе полученных результатов.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ УСЛОВИЙ НА ОСАЖДЕНИЕ ПЛЕНОК SnS_X МЕТОДОМ SILAR

Галковский Т.В.

Беларусь, Белорусский государственный технологический университет, tgalkovskiy@gmail.com

Современный этап развития электронных устройств характеризуется специфичными требованиями к создаваемым пленочным элементам и структурам, что зачастую сопряжено с переходом от микро- к наноразмерности функциональных элементов и областей, усложнением химического состава формируемых пленок, а также усложнением морфологии частиц и пространственной структуры пленочных объектов [1].

Все более широкое практическое применение находят упорядоченные микро- и наноразмерные гетероструктуры, которые используются для создания эффективных HEMT-транзисторов, лазеров, фотоэлементов, светодиодов и других электронных устройств [2]. Использование полупроводниковых гетероструктур с наномеразмерными слоями полупроводника позволяет за счет эффектов оптического и пространственного квантования, широкозонного окна, сверхинжекции, не только улучшать параметры полупроводниковых приборов, но и создавать приборы с новыми функциональными возможностями [3].

При всём многообразии физических и химических пленочных технологий, задача разработки недорогостоящих и воспроизводимых процессов формирования пленочных структур сохраняет свою актуальность, особенно для наноразмерных объектов. Однако зачастую для формирования пленок необходимо либо использование сложного оборудования, в частности вакуумных установок, либо обеспечение жестких физико-химических условий, например, высоких температур обработки (более

500 ºС). Для снижения стоимости пленочных технологий актуально использование самоорганизующихся жидкофазных процессов, отличающихся простотой и малой себестоимостью. В качестве таких методов можно выделить электрохимическое осаждение и метод ионного наслаивания SILAR (Successive Ionic Layer Adsorbtion and Reaction), который достаточно широко исследуется в рамках формирования пленочных структур различной химической природы и морфологии [4], в том числе на основе полупроводниковых сульфидов [3].

В рамках данной исследовательской работы проводился сравнительный эксперимент по формированию пленок сульфидов олова методами ионного наслаивания на поверхности планарных подложек ITO/стеклопластина при варьировании концентрации исходных прекурсоров. В качестве источника металлического и неметаллического компанета пленок использовались растворы $SnCl_2$ и $Na_2S_2O_3$ соответственно. Концентрация растворных прекурсоров указанных солей составляла 0,1-0,01 моль/л.

В наших опытах изучалось влияние концентрационных параметров на формирование тонких пленок SnS_x на электропроводящих подложках ITO/стеклопластина. В качестве стандартного режима формирования была выбрана схема выдержкой в каждой из промежуточных ванн в течении 1 мин, при концентрации катионного и анионного прекурсора 0,1 моль/л и числе циклов обработки равным 30 [1]. При данных режимах удалось получить сплошную пленку толщиной до 160 нм с пониженной развитостью поверхности. Относительная и линейная скорость формирования пленки при этом составила 0,8 нм/мин и 3,7 нм/цикл соответственно, что хорошо согласуется с литературными данными полученными различными авторами при формировании тонких пленок различной химической природы методом SILAR [1-3]. Однако анализ элементного состава данных структур показал более чем четырех кратное преобладание олова, что несет ряд функциональных ограничений и трудностей при использовании подобных пленок в микро- и наноэлектронике. Данные о преобладании Sn в пленке так же подтверждаться результатами электронно-оптических измерений, по которым ширина запрещенной зоны полученного покрытия приближается к 2,5 эВ, что может указывать на то, что в пленки иметься преобладание оксисульфидной фазы.

Для уменьшения существенного преобладания Sn в пленке, было решено изменить концентрацию в 2 раза у катионсодержащего прекурсора, а именно с 0,1 моль/л на 0,05 моль/л. Полученная пленка имела толщину около 90 нм при этом характеризовалась локальной гранулированной морфологией с размером зерна от 10-15 нм. Так же стоит отметить, что поверхность полученной пленки изобиловала кристаллическим образованиями близкой к кубической форме с размером от 20 до 30 нм. При этом линейная и абсолютная скорость формирования пленки составила 0,75 нм и 3 нм/цикл. Элементный анализ показал преобладание Sn в покрытии в 2,4 раза, а при измерении ширины запрещённой зоны было получено значение в 1,9 эВ, что попадает в диапазон ширины запрещенной зоны нестехиометрического дисульфида олова.

Последующее уменьшение концентрации катион содержащего прекурсора с 0,05 моль/л на 0,01 моль/л позволило получить пленку SnS_x толщиной около 60 нм, при линейной и относительной скорости формирования 0,5 нм/мин и 2 нм/цикл, что является несколько заниженным по сравнению с литературными данными для формирования тонкопленочных покрытий жидкофазными методами. Отличительной особенностью полученного покрытия была повышенная развитость поверхности и гранулированная морфология с размером зерна от 20 до 30 нм. Как и в случае промежуточной концентрации на поверхности были хорошо различными кристаллические образования кубического типа, при этом размер данных образований остался таким же, как и в случае промежуточной концентрации, около 20-30 нм. Для полученной структуры SnS_x/ITO/стеклопластина было получено значение ширины запрещенной зоны на уровне 1,5 эВ, что является верхним порогом ширины запрещенной зоны для сульфида олова.

Совокупность полученных данных об изменении морфологии, скорости формирования покрытий и значения ширины запрещенной зоны для полученных покрытий позволяют предположить, что при более высокой концентрации катионсодержащего прекурсора происходит осаждение не по ионному механизму, а ионно-коллоидному.

Список литературы:

1. Толстой, В.П. Синтез тонкослойных структур методом ионного наслаивания // Журн. неорг. химии. 2013.Т.40.С. 240−245.

2. Акимова В.В. Типология стран по уровню развития солнечной энергетики // Вестник Московского университета. Серия 5: География. – 2015. – № 4. – С. 89–95.
3. McEvoy A. et al. (ed.). Practical handbook of photovoltaics: fundamentals and applications. – Elsevier, 2003.
4. Sinsermsuksakul P., Chakraborty R., Kim S.B., Heald S.M., Buonassisi T., Gordon, R.G. Antimony-doped tin (II) sulfi de thin fi lms // Chemistry of Materials. – 2012. – Vol. 24, № 23. – P. 4556–4562.

МАГНИТНЫЕ И МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ (R,Tb)Fe_2 (R=Sm, Ce) СО СТРУКТУРОЙ ФАЗ ЛАВЕСА

Ганин М.А.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, politova@imet.ac.ru

Высокомагнитострикционные сплавы со структурой фаз Лавеса типа RFe_2 (R – редкоземельный металл (РЗМ)) привлекают большой интерес как с практической, так и с фундаментальной точек зрения. Подобные квазибинарные сплавы могут быть использованы как материалы для ультразвуковых генераторов, так и для различных датчиков, работающих в разнообразных средах в широкой области температур. Фундаментальный интерес вызывает изучение влияния замещений как в подрешетке РЗМ, так и 3d элемента соединений на их структуру и магнитные свойства. Среди фаз Лавеса типа RFe_2 хорошо известны такие материалы с гигантской магнитострикцией как $TbFe_2$ и $SmFe_2$ (~ 10-3). Согласно одноионной модели соединения $CeFe_2$ и $PrFe_2$ должны иметь большую, чем $TbFe_2$ и $SmFe_2$ магнитострикцию при 0 K. Однако, экспериментально наблюдаемые значения магнитострикции $CeFe_2$ при 4,2 К не превышают 60•10-6. Большая разница между теорией и экспериментом обусловлена сложным валентным поведением ионов Ce. Известно [2], что валентность иона церия в CeFe2 составляет 3,29, при этом замещения в редкоземельной подрешетке соединений могут вызывать изменение валентности и резкие колебания из делокализованного в локализованное состояние.

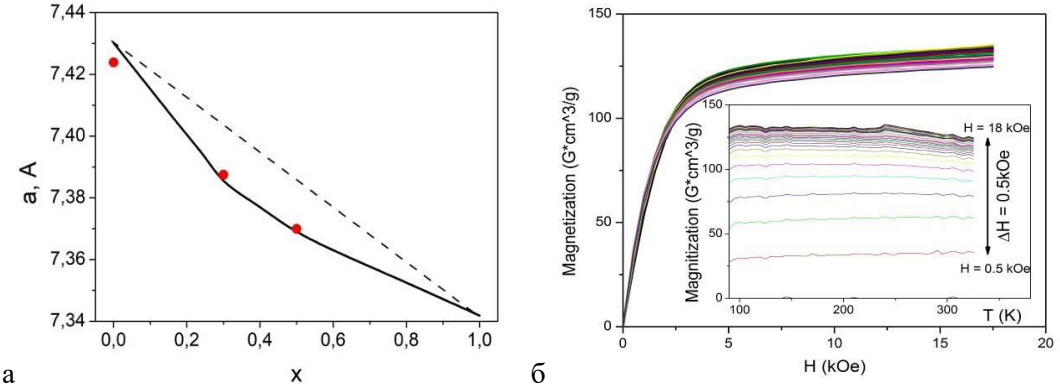
Целью данной работы явилось изучение структуры, магнитных и магнитокалорических свойств замещенных сплавов (R,Tb)Fe_2 (R=Sm, Ce).

Синтез серии сплавов (R,Tb)Fe_2 (R=Sm, Ce) проводился методом дуговой плавки в атмосфере аргона при избыточном давлении в камере равном 1.1 атм. В качестве исходных компонентов использовались металлы высокой чистоты с пониженным содержанием металлических и газообразующих примесей (99,97 мас.%). Синтез проводился прямым сплавлением, исключая побочные примесные эффекты. Для компенсации частичного испарения металла при выплавке в расчете навесок содержание РЗМ завышалось на 5-10 %. Для большей однородности образцы переплавлялись три раза. Как следует из бинарных фазовых диаграмм [1], фаза RFe_2 образуется по перитектической реакции, которая в наших условиях охлаждения является неполной. Это приводит к образованию второй фазы RFe_3, устранению которой способствует последующий отжиг при температуре 850-900°C в течение недели в запаянных вакуумированных кварцевых ампулах. В результате были получены и исследованы составы $Sm_{1-x}Tb_xFe_2$ (x = 0, 0.3, 0.5) и $(Ce_{1-x},Tb_x)Fe_2$ (x = 0, 0.1, 0.3). Анализ дифракционных данных показал, что синтезированные сплавы имеют кубическую кристаллическую структуру (пространственная группа Fd-3m). Полученны параметры решетки основной фазы RFe_2, значения которых с хорошей точностью совпали с известными литературными данными [2,3]. В системе (Sm,Tb)Fe_2 с ростом концентрации Tb параметр ячейки монотонно уменьшается, однако уменьшение не линейно, наблюдается отрицательное отклонение от закона Вегарда (рис.1а). В системе же (Ce,Tb)Fe_2 наблюдается положительное отклонение от закона Вегарда, связанное, по всей видимости, с изменением валентности Ce.

Намагниченность исследуемых сплавов измерялась с помощью индукционного магнетометра в температурном диапазоне 80 – 350 К в магнитных полях до 18 кЭ. На рис.1а в качестве примера приведены изотермы для одного из образцов. Температура Кюри определялась методом Белова-Аррота. Таким образом, были получены температуры Кюри для соединений $CeFe_2$ (240 К) и $Ce_{0,9}Tb_{0,1}Fe_2$ (293 К). Температуры Кюри данных составов, определенные по значению максимума производной намагниченности по температуре, совпали в пределах погрешности (рис. 2а). Температуры Кюри остальных исследуемых соединений превышают диапазон доступных измерений (свыше 350 К). Для системы с самарием в доступном нам температурном диапазоне наблюдался спинпереориентационный фазовый переход. Для соединения $SmFe_2$ его температура равна 190 К. Для замещенных соединений

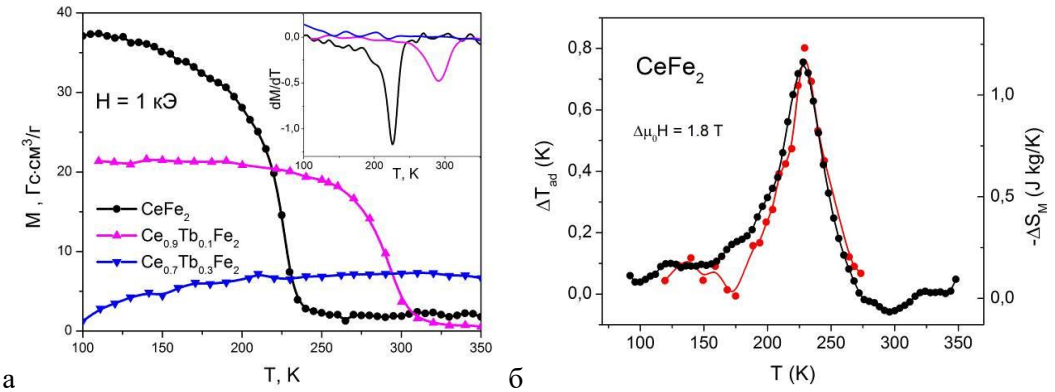
$Sm_{1-x}Tb_xFe_2$ на температурных зависимостях также наблюдались аномалии (рис. 1б), однако более размытые. Температура перехода с увеличением содержания тербия увеличивается.

Магнитокалорический эффект (МКЭ) в данной работе исследовался двумя методами: прямым и косвенным. Прямой метод заключается в непосредственном измерении адиабатического изменения температуры с помощью термопары. Косвенный метод определения МКЭ заключается в определении магнитной части энтропии из температурных зависимостей намагниченности образца с использованием уравнений Максвелла. На рис. 2б приведено сравнение двух методов для образца $CeFe_2$, наблюдается хорошее соответствие. При замещении церия тербием температура, при которой наблюдается МКЭ увеличивается, при этом сама величина эффекта уменьшается.



а б

Рис.1. – Концентрационная зависимость параметра решетки системы $Sm_{1-x}Tb_xFe_2$ в сравнении с литературными данными [2] (а); полевые и температурные (вставка) зависимости намагниченности соединения $Sm_{0.7}Tb_{0.3}Fe_2$



а б

Рис.2. – Температурные зависимости намагниченности соединений $(Ce_{1-x},Tb_x)Fe_2$, вставка – температурная зависимость производной намагниченности (а); магнитокалорический эффект для $CeFe_2$ – прямой и косвенный методы (б)

В результате проведенной работы получены сплавы $Sm_{1-x}Tb_xFe_2$ (x = 0, 0.3, 0.5) и $(Ce_{1-x},Tb_x)Fe_2$ (x = 0, 0.1, 0.3), проведена их аттестация. Изучено влияние замещения самария и церия тербием на магнитные и магнитокалорические свойства исходных бинарных сплавов в широком интервале температур в магнитных полях до 1.8 Тл.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-03-00798-а «Экспериментальные и теоретические исследования функциональных соединений со структурой фаз Лавеса: синтез, моделирование, магнитные свойства».

Автор выражает глубокую благодарность Политовой Г.А. и Бурханову Г.С. за полезные дискуссии и содействие в работе.

Список литературы:

1. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Под редакцией академика РАН Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, т. 2. с. 371, 687 (1997)

2. Илюшин А.С., Солодов Е.В., Умхаева З.С. Перспективные материалы. № 11. С. 42 – 47. (2013)

3. Tang C.C., Zhan W.S., Chen D.F., Li Y.X., Du J., Shen B.G., Wu G.H J. Phys.: Condens. Mater. 10. 2797. (1998)

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ $(1\text{-}X\text{-}Y)KNbO_3 – XNaNbO_3 – YSr_2Nb_2O_7$

Глазунова Е.В.

Россия, НИИ физики Южного федерального университета, kate93g@mail.ru

Сегнетопьезоэлектрические материалы широко используются в современной промышленности. Их применяют в пьезоэлектрических датчиках и фильтрах, акустических и гидроакустических устройствах, кварцевых резонаторах и т.д.[1]. Наиболее известной и широко используемой на протяжении долгого времени остается керамика на основе системы $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ (ЦТС) [2,3]. Но, несмотря на свои превосходные свойства, такие материалы содержат большое количество токсичного химического элемента - свинца, который создает потенциальную экологическую опасность для окружающей среды, и приводит к ограничениям в некоторых областях применений. Таким образом, перед исследователями стоит задача создания бессвинцовых сегнетопьезоэлектрических материалов, обладающих сравнимыми с характерными для керамик системы ЦТС электрофизическими и механическими свойствами.

Так как данная задача до сих пор не решена, то актуальным является установление корреляций между фазообразованием, структурой и свойствами системы на основе ниобата натрия-калия, как перспективной основы для создания экологически безопасных материалов.

В данной работе нами были получены и исследованы твердые растворы (ТР) системы $(1\text{-}x\text{-}y)KNbO_3 – xNaNbO_3 – ySr_2Nb_2O_7$, где x=0.5, 0.0≤y≤0.1, Δy=0.025. На рис. 1а приведен треугольник фаз Гиббса исследуемой системы с отмеченными на нем экспериментальными точками.

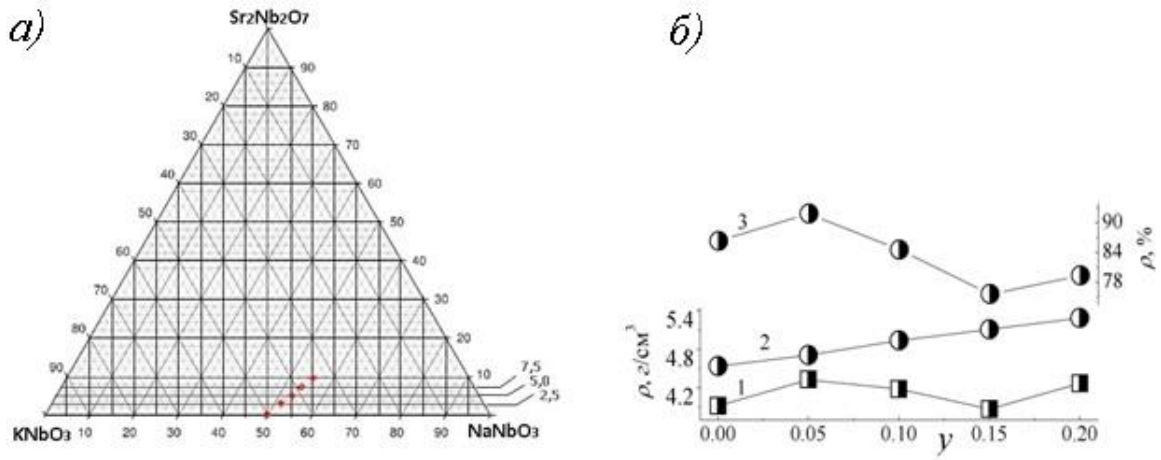


Рис. 1. – а) Треугольник фаз Гиббса системы $(1\text{-}x\text{-}y)KNbO_3 – xNaNbO_3 – ySr_2Nb_2O_7$ с x=0.5, 0.0≤y≤0.1, Δy=0.025, б) зависимость экспериментальной (1), рентгеновской (2) и относительной (3) плотностей от концентрации y(Sr).

Все ТР были получены двухстадийным твердофазным синтезом и спеканием по обычной керамической технологии из монооксида Nb_2O_5 (квалификации «чистый», ч), гидрокарбонатов: $NaHCO_3$ (химически чистый, х.ч.), $KHCO_3$ (чистый для анализа, ч.д.а.) и предварительно синтезированного $Sr_2Nb_2O_7$. В ходе работы были выбраны оптимальные условия получения керамических образцов: T_1=980 °C, T_2=1130 °C и $T_{сп.}$= 1125-1240 °C. Для ТР с 10% $Sr_2Nb_2O_7$ проводили механоактивацию пресс-порошка (перед спеканием). При увеличении концентрации $Sr_2Nb_2O_7$ наблюдалась тенденция к увеличению температуры спекания ТР, что объясняется увеличением содержания в системе более тугоплавкого компонента $Sr_2Nb_2O_7$.

Оптимизация технологических режимов синтеза и спекания проводилась на серии экспериментальных образцов по результатам рентгенофазового анализа (РФА) и измерения относительной плотности керамических образцов. Содержание примесных фаз оценивалось по формуле $I/I_1 \cdot 100$, где I-относительная интенсивность линии примесной фазы, I_1-относительная интенсивность сильной линии основной фазы. Механоактивация выполнялась в шаровой планетарной мельнице АГО-2 в течение 20 минут. Рентгенографическое исследования проводились методом

порошковой дифракции на дифрактометре ДРОН-3 (отфильтрованное $Co_{K\alpha}$ излучение, схема фокусировки по Брэггу-Брентано). Параметры ячейки рассчитывались по стандартной методике, ошибка измерения параметров составляла: $\Delta a = \pm 0.003$ Å, $\Delta V = \pm 0.05$ Å^3, где a –параметр, V – объем элементарной ячейки.

Из данных РФА получено, что все ТР, синтезированные при оптимальных условиях обладают структурой типа перовскита и не содержат кристаллических примесей. Анализ рентгенографических данных показал, что при увеличении концентрации добавки $Sr_2Nb_2O_7$ наблюдается изменение симметрии ячейки. Характер изменения структурных характеристик позволяет выделить несколько фазовых переходов. Первый, происходит в области минимальных концентраций компонента y ($0.00<y\leq 0.05$) из моноклинной (М) в псевдокубическую (Пск) фазу. В области концентраций $y > 0.05$ начинает формироваться тетрагональная фаза, происходит второй фазовый переход из Пск в тетрагональную (Т) фазу.

Объем ячейки сначала уменьшается, вследствие замены небольшого количества K^+ на меньший по размеру ион Sr^{2+} (R (Sr^{2+})=1.20 Å, R (K^+)=1.33 Å, по Белову-Бокию), а затем при увеличении концентрации добавки $Sr_2Nb_2O_7$ структура сильно искажается и объем ячейки резко возрастает.

На рис.1б представлена зависимость относительной плотности керамики от концентрации компонента y. Из графика видно, что при добавлении 5 % $Sr_2Nb_2O_7$ плотность керамики повышается, что может быть обусловлено активизацией диффузионных процессов, возникающих из-за перестройки структуры, и как следствие, может приводить к совершенствованию зеренного ландшафта, а, следовательно, и уплотнению материала.

Дальнейшее увеличение концентрации $Sr_2Nb_2O_7$ приводит к тетрагональному искажению ячейки, как было сказано выше, при этом параметр c ячейки значительно увеличивается. Такие изменения сопровождаются сильным искажением структуры, возникновением в ней дефектов, их объединением и, как следствие, образованием пор в материале, из-за чего плотность керамики значительно уменьшается.

В работе получено, что в системе $(1-x-y)KNbO_3 - xNaNbO_3 - ySr_2Nb_2O_7$ происходит несколько фазовых переходов: М → М + Пск → Пск + Т в интервалах $0.00\leq x<0.05$, $0.05\leq x<0.15$, $0.10<x\leq 0.20$ соответственно. Обнаружено немонотонное изменение объема ячейки и относительной плотности, вызванные перестройкой структуры. Выявлены составы наиболее перспективные для дальнейших исследований.

Таким образом, в ходе данной работы получено, что легирование системы ниобата натрия-калия пирониобатом стронция выше 5 % нецелесообразно, с технологической точки зрения.

Результаты получены в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России: проекты № 3.6371.2017/8.9 «Разработка физических основ создания нетоксичных сегнето (магнито) упорядоченных сред с гигантским СВЧ-поглощением электромагнитного излучения, высокими показателями пьезоэлектрической активности, диэлектрической управляемости и мультикалорического эффекта на основе гетерогенных наноструктурированных сред», № 3.6439.2017/8.9 «Принципы организации функциональных материалов с тороидальным магнитным упорядочением как основы квантовых запоминающих систем», с использованием оборудования ЦКП «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел» НИИ физики Южного федерального университета.

Выражаю благодарность сотрудникам Отдела интеллектуальных материалов и нанотехнологий Научно-исследовательского института физики Южного федерального университета Шилкиной Л.А., Резниченко Л.А. и научному руководителю Вербенко И.А. за помощь в подготовке работы.

Список литературы:

1. *Gupta V., Sharma M., Thakur N.* Optimization Criteria for Optimal Placement of Piezoelectric Sensors and Actuators on a Smart Structure: A Technical Review // *J. Intel. Mat. Sys. Str.* 2010. V. 21. P. 1227-1243.
2. Яффе Б, Кук У., Яффе Г. Пьезоэлектрическая керамика. – М.: Мир. 1974. 288 с.
3. Dariusz Bochenek, Przemysław Niemiec, Ryszard Skulski, Małgorzata Adamczyk-Habrajska. Electrophysical properties of a multicomponent PZT-type ceramics for actuator applications // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2019. *V. 133*. P. 128-134.

ОСОБЕННОСТИ ПОВРЕЖДАЕМОСТИ ПОВЕРХНОСТИ СПЛАВА ИНКОНЕЛЬ 718 ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИМПУЛЬСНЫХ РАДИАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ В УСТАНОВКЕ ПЛАЗМЕННЫЙ ФОКУС

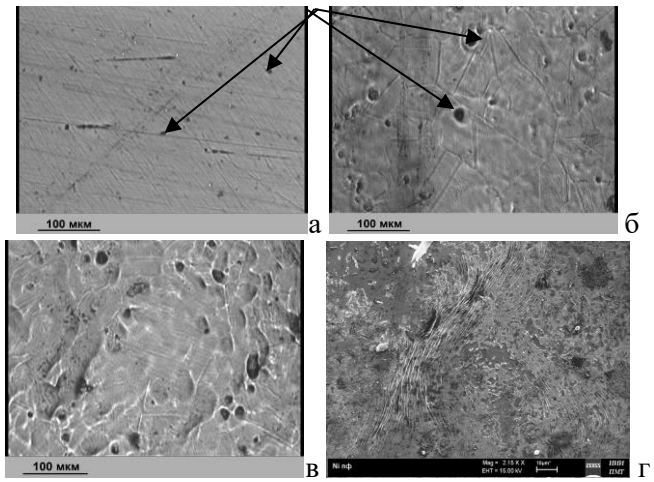
Демин А.С.

Российская Федерация, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, casha@bk.ru

Жаропрочный сплав на никелевой основе Инконель 718 (Inc718) предназначен для работы при высоких температурах (~ до 750^0C) и в настоящее время широко применяется в авиакосмической промышленности и наряду со сталью 316L(N) рассматривается как кандидатный материал для использования в бланкете международного термоядерного реактора ИТЕР, поэтому особый интерес представляет вопрос об изучении поведения этого сплава, полученного с использованием аддитивных технологий при импульсных радиационно-термических воздействиях. Целью настоящей работы было изучение влияния импульсных пучково-плазменных потоков гелия в установке плазменный фокус (ПФ), на микроструктуру, элементный состав и микротвердость поверхностного слоя (ПС) сплава Инконель 718. Одновременно исследовалась возможность использования мощных импульсных потоков энергии для модифицирования структурного состояния ПС рассматриваемого сплава.

Сплав Инконель 718 был приготовлен методом селективного лазерного сплавления с последующей термообработкой (закалка + старение). Для селективного лазерного сплавления использовался порошковый материал с гранулометрическим составом менее 45 мкм, полученный плазменным центробежным распылением прутковой заготовки на установке УЦР-9 (ОАО «Композит»). Образцы сплава размером ~ 20 х 15 х 1 мм, приготовленные из пластины диаметром ~ 50 мм, в процессе экспериментов по облучению были размещены в катодной части рабочей камеры установки ПФ «Вихрь». Исследуемые образцы сплава были облучены в импульсном режиме с использованием гелия в качестве рабочего газа. Давление гелия в рабочей камере составляло P_{He} = 230 Па. Расстояние от анода ПФ до поверхности образца-мишени было L = 7,5 см. Плотность мощности излучения в каждом импульсном воздействии была равна $q \approx 10^7$ Вт/см^2 (флюенс за 1 импульс составлял $\Phi \approx 10^{17} – 10^{18}$ частиц/см^2), длительность импульса $\tau \approx 100$ нс. При импульсных разрядах образец-мишень облучался потоками высокотемпературной плазмы с температурой Тпл~ 0,3 – 1,0 кэВ и плотностью $n_{пл} \sim 10^{19}$ см$^{-3}$ и быстрых ионов гелия с энергетическим пиком $E_и \approx 0,1$ МэВ.

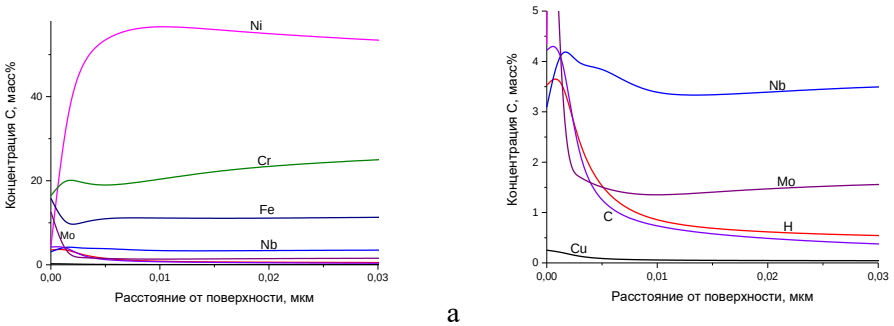
При реализованных параметрах облучения сплава мощными потоками ионов гелия и высокотемпературной гелиевой плазмы каждый импульсный разряд в камере ПФ приводит к сильному радиационно-термическому воздействию на материал, при котором в тонком поверхностном слое (толщиной ~ 50 - 100 нм) происходит резкий скачок температуры до значений ~ 800 - 1200^0C с последующим быстрым охлаждением (закалкой). Наблюдаемое при этом изменение структурного состояния облученного поверхностного слоя образцов сплава Инконель 718 сопровождается увеличением размеров микропор и выделением на поверхности светлых микровключений, представляющих собой, по-видимому, сложный карбид ниобия, содержащий, кроме Nb, также другие элементы сплава (Ni, Cr, Ti, Fe, Mo). На рис. 1 представлены участки типичной микроструктуры различных участков поверхности образцов сплава после облучения потоками гелиевой плазмы (ГП) и ионов гелия. После импульсных пучково-плазменных воздействий, наряду с участками поверхностного слоя (ПС), которые не претерпевали расплавления, содержатся локальные области со следами затвердевшего расплава, имеющие волнообразный рельеф. В зонах облучения, где не было плавления ПС, происходило распыление поверхности ионами рабочего газа, причем преимущественно по границам зерен сплава. Этот эффект распыления приводил к выявлению зеренной структуры облученного ПС (см. рис.1б, в). Кроме того, при распылении несколько возрастали характерные размеры микропор, которые содержались в исходном сплаве. Расплавленные же в локальных участках облученного сплава очень тонкие ПС под действием давления на фронте ударной волны (УВ), образующейся перед движущейся кумулятивной струей ГП, приобретают в жидком состоянии волнообразный рельеф, который фиксируется процессом сверхбыстрой закалки расплава (рис. 1 г).



а б в г

Рис. 1. – Микроструктура различных участков облученной поверхности сплава Инконель 718 после 50 импульсных воздействий потоков ионов гелия и гелиевой плазмы при разном увеличении: а- исходный образец, б- зона распыления, в, г – зоны оплавления (сканирующая электронная микроскопия).

Распределение компонентов в поверхностном слое образцов до и после облучения исследовалось методами атомно-эмиссионной спектроскопии. Из рисунков видно, что основные изменения в распределении элементов сплава происходят в очень тонком поверхностном слое (толщиной менее 50 нм) после импульсного пучково-плазменного воздействия. После облучения концентрация ниобия, меди и углерода заметно возрастает по мере приближения из глубины ПС к поверхности, в то время как содержание Ni, Cr и Fe снижается.



а б

Рис. 2. – Распределение элементов в тонком поверхностном слое образца сплава Инконель 718 в исходном состоянии: а – основные компоненты сплава, б – компоненты с малой концентрацией в увеличенном масштабе

Полученные результаты позволяют заключить, что наблюдаемые при выбранных условиях облучения изменения распределения элементов, структурного состояния и механических свойств ограничиваются очень тонким поверхностным слоем сплава и практически не затрагивают соответствующие объемные характеристики. Что же касается использования импульсных пучково-плазменных воздействий для создания на поверхности исследуемого сплава модифицированного слоя с более существенным изменением исходного структурно-фазового состояния, то такая возможность может быть реализована в установке ПФ при облучении образца-мишени с более высокой плотностью мощности $q \geq 10^8$ Вт/см^2 в режиме оплавления поверхностного слоя.

Автор благодарит Пименова В.Н., Грибкова В.А. и Масляева С.А. за помощь в проведении экспериментов и анализе результатов.

Работа выполнена по государственному заданию № 075-00746-19-00.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПЛЕНОК ФЕРРОМАГНИТНОГО КОМПОЗИТА AlSb – MnSb

Джалолиддинзода М.

[1] *Россия, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»*

[2] *Россия, Институт общей и неорганической химии им Н.С.Курнакова РАН*

E-mail: muhammad.9095@mail.ru

В настоящее время активно развиваются исследования иновационных материалов спинтроники, в частности, магнитогранулированных структур [1]. Магнитогранулированные структуры представляют собой композиты, в состав которых входят наночастицы ферромагнетика и немагнитная матрица. Композиты полупроводник-ферромагнетик являются перспективными материалами для создания гранулированных структур [2].

В данной работе в качестве объектов для исследования был выбран ферромагнетик антимонид марганца (MnSb) с T_c = 587 K и широкозонный (1,6 эВ при 300 К) полупроводник антимонид алюминия (AlSb). В качестве способа синтеза магнитогранулированной структуры AlSb – MnSb, был разработан метод, который заключался в последовательном нанесении тонких пленок металлов Al, Mn и Sb на подложку ситалла, с последующим термическим отжигом в температурном диапазоне 450°C÷550°C.

Для оптимизации получения композита состава AlSb - MnSb, были разработаны отдельно режимы синтеза пленок AlSb [3] и MnSb [4]. Расчет плотностей потоков испарения алюминия, марганца и сурьмы, согласно уравнению Ленгмюра позволил выбрать режимы напыления пленок стехиометрического состава. На рис. 1 представлена температурная зависимость скоростей роста пленки.

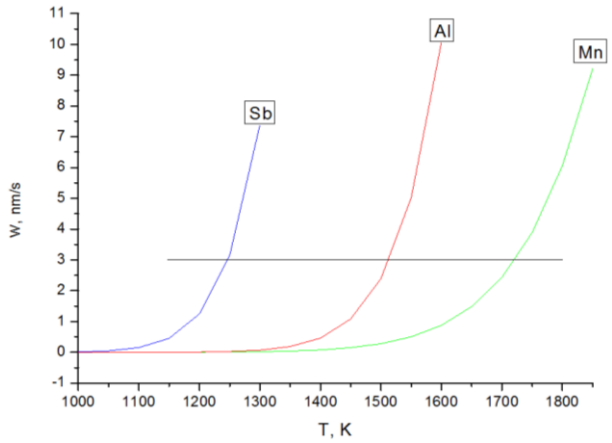


Рис. 1. – Температурная зависимость скоростей роста металлов Al, Mn и Sb, условия получения стехиометрических составов соединения MnSb и AlSb.

Напыления пленок проводили с помощью установки ВУП-5, при вакууме 10^{-4} Па, испаряя последовательно металлы на ситалловые и Si подложки. Синтез композита осуществляли путем термического отжига в интервале температур 470 - 540°C. Выбор данного интервала был обусловлен расчетами плотностей потоков конденсации металлов и скоростей роста.

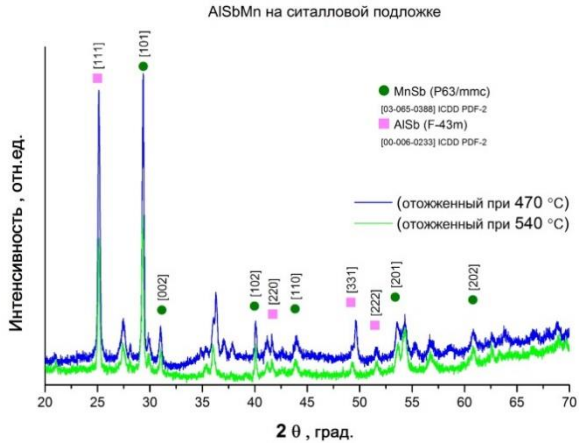


Рис. 2. – Диффрактограмма отожженных пленок AlSbMn на ситалловой подложке

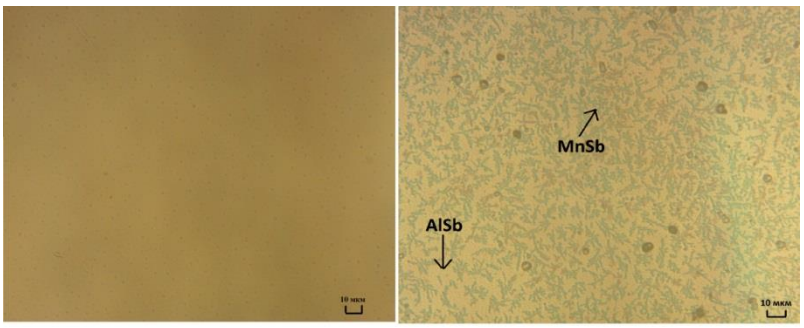


Рис. 3 – Микроструктура синтезированных пленок AlSb – MnSb: а – до отжига; б – после отжига

Идентификация пленок при разных температурах отжига (470-540°С), проводилась с помощью рентгенофазового анализа (РФА). Данные РФА (Рис.2) подтвердили, что кроме фаз AlSb и MnSb, присутствует незначительное количество сурьмы. Так же было отмечено, что эффект взаимодействия усиливался при повышении температуры отжига вплоть до 540°С.

Дальнейшее повышение температуры отжига, привело к отслаиванию пленок от подложек.

Микроструктура полученных пленок ферромагнитного композита AlSb – MnSb (рис.3) изучалась при помощи оптического микроскопа EPIQUANT. Полученная картина микроструктур пленок указывает на образование соединения антимонида алюминия и антимонида марганца, в результате термического отжига (рис.3б).

Заключение.

1. На основе анализа физико-химических свойств MnSb и AlSb, в качестве метода синтеза тонкопленочных магнитогранулированных структур был выбран метод последовательного напыления металлов (Al, Mn, Sb) в условиях глубокого вакуума с последующим отжигом. Также расчет скоростей напыления металлов на установке вакуумно-универсального поста 5 (ВУП-5) с последующим отжигом при температуре 450 °С в условиях глубокого вакуума позволили приготовить тонкопленочные магнитогранулированные структуры AlSb – MnSb, состав которых исследовался методами рентгенофазового анализа и электронной микроскопии.

2. На дифрактограммах отожженных пленок, выявлены пики, характерные фазам AlSb и MnSb. Так же было отмечено, что эффект взаимодействия металлов усиливался при повышении температуры отжига вплоть до 540°С. При дальнейшем повышении температуры отжига, пленки отслаивались от подложек.

Автор выражает огромную благодарность д.х.н. Маренкину С.Ф[1,2]., Рилю[1] А.И. и др. за помощь в проведении работы.

Список литературы:

1. Маренкин С.Ф., Изотов А.Д., Федорченко И.В., Новоторцев В.М. Синтез магнитогранулированных структур в системах полупроводник–ферромагнетик // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 3.С. 343–348.

2. С. Ф. Маренкин., И. В. Федорченко., А. Д. Изотов., М. Г. Васильев. Физико-химические основы синтеза магнитогранулированных структур полупроводник-ферромагнетик на примере $AIIGeAs_2$, где AII – Zn, Cd // Журн. неорганические материалы 2019. Т. 55. № 9. С. 1–7.

3. А. И. Риль, А. В. Кочура, С. Ф. Маренкин, М. Г. Васильев. Синтез, исследование структуры и свойств тонких пленок антимонида алюминия // Журнал неорганической химии, 2018, том 63, № 9, с. 1087–1091.

4. Маренкин С.Ф. Синтез наноразмерных пленок антимонида марганца как перспективного материала магнитных сенсоров // Сборник тезисов, XXIX Менделеевская конференция молодых ученых 22–27 апреля 2019 Иваново, с. 86.

ЭФФЕКТЫ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА ГИДРОГЕЛЕЙ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ НА ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Долинина Е.С.

Россия, Институт химии растворов им. Г.А. Крестова российской академии наук, terrakott37@mail.ru

Гидрогелевые материалы находят свое широкое применение в различных сферах деятельности человека: при разработке накопителей энергии, в сельском хозяйстве, пищевой промышленности и пр. Особое значение они имеют для разработки новых материалов биомедицинского назначения: материалов для тканевой инженерии, мягких форм лекарственных препаратов для местного применения, косметических композиций (кремов, масок, дермальных филлеров). В основном разработки гидрогелевых материалов ведутся на основе полимеров, которые подвержены быстрому разложению под действием факторов биологической среды (температуры, действия энзимов, микробов, свободных радикалов, pH). Очень часто разложение приводит к образованию токсичных продуктов. С этой точки зрения неорганические гидрогели диоксида кремния являются перспективной альтернативой полимерным гидрогелям, так как являются более устойчивыми в биологических средах, но со временем подвержены биодеградации с образованием водорастворимых и легко выводимых из организма продуктов. Кроме того, гидрогели диоксида кремния обладают более высокой механической, термической и фотоустойчивостью.

Гидрогели диоксида кремния представляют собой коллоидные системы, в которых агрегированные частицы диоксида кремния образуют непрерывную 3D сетку, поры которой заполнены водной средой. В данной работе гидрогели диоксида кремния были получены золь-гель методом. Прекурсором диоксида кремния являлся тетраэтоксисилан. Синтез осуществлялся в две ступени: образование золя катализировалось раствором кислоты, а процесс конденсации и гелеобразования происходил при добавлении раствора фосфатного буфера (pH 7.4) или раствора щелочи. Принимая во внимание перспективу применения данных материалов в биомедицинских целях, конечный гидрогель имел pH близкую к 7.0.

Синтезированные гидрогели были охарактеризованы различными методами. Следует отметить, что систематические исследования физико-химических свойств гидрогелей диоксида кремния в литературе весьма редки. ИК-Фурье спектры высушенных частиц гидрогелей показали отсутствие посторонних примесей в материалах. Были определены плотности гидрогелей, получены данные по их пористости. Методом динамического рассеяния света получены размеры частиц и их распределение по размерам, а также дзета-потенциалы в фосфатном буфере (pH 7.4). На основе данных термогравиметрического анализа были оценены концентрации силанольных групп на поверхности материалов. С точки зрения практического применения важнейшими характеристиками гидрогелей являются их вязкоупругие свойства, поэтому особое внимание в данной работе было уделено изучению этих характеристик. Были определены вязкости гидрогелей при различных скоростях сдвига и рассчитаны модули вязкости (модули потерь), исследованы тиксотропные свойства гидрогелей. На основании экспериментальных данных по сжатию образцов рассчитаны величины относительной деформации, а также модули упругости (модули накопления).

В работе выявлены эффекты условий синтеза (концентрации кислоты, природы нейтрализующего агента, порядка смешивания компонентов (добавление нейтрализующего агента в золь или добавление золя к нейтрализующему агенту)) на указанные выше физико-химические свойства гидрогелей диоксида кремния. Полученная информация важна для оптимизации условий синтеза гидрогелей с заданными свойствами.

Выражаю благодарность научному руководителю старшему научному сотруднику, кандидату химических наук Парфенюк Елене Владимировне за помощь в проведении эксперимента и обсуждении полученных результатов.

Работа выполнена в рамках госзадания по теме «Научные и технологические основы получения функциональных материалов и нанокомпозитов» № 0092-2014-0003

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ $Sm_{2-X}Ca_XMe_{1-Y}Me'_YO_{4-\Delta}$ (Me, Me′ = Fe, Co, Ni)

Дягилева А.И.

Россия, Уральский федеральный университет, nastya_dyagileva@inbox.ru

Сложные оксиды со структурой Раддлесдена-Поппера на основе редкоземельных металлов и 3*d*-переходных элементов интенсивно исследуются в связи с широкими возможностями их применения в различных областях науки и техники. По сравнению с простыми оксидами сложные оксиды имеют ряд преимуществ. Основное преимущество заключается в возможности изменения состава, структуры, электрофизических свойств и реакционной способности материалов путем частичного замещения

катионов в обеих позициях. В частности, в настоящей работе изучены сложные оксиды $Sm_{2-x}Ca_xMe_{1-y}Me'_yO_{4-\delta}$, содержащие в B-подрешётке атомы кобальта, железа и никеля. Благодаря высокой термической и химической стабильности, подобные материалы могут найти применение в качестве материалов компонентов твердооксидных топливных элементов.

Синтез образцов для исследования проводился по глицерин-нитратной технологии с заключительной температурой отжига 1100°C на воздухе в течение 120-240 часов с промежуточными перетираниями в среде этилового спирта и последующим медленным охлаждением до комнатной температуры. Контроль фазового состава образцов осуществляли рентгенографически. Идентификацию фаз проводили при помощи картотеки ICDD и программного пакета "Fpeak" (ИЕНиМ, УрФУ). Уточнение структуры анализируемых образцов проводили методом полнопрофильного анализа Ритвельда с помощью программы "Fullprof 2008". Относительное линейное термическое расширение образцов исследовали методом высокотемпературной дилатометрии в интервале температур 25-1000°C на воздухе. Электротранспортные свойства изучали четырёхконтактным методом.

Для сложного оксида $SmCaCoO_{4-\delta}$ [1] были исследованы образцы, замещенные железом и никелем в подрешетке кобальта. По данным РФА, образцы $SmCaCo_{1-y}Fe_yO_{4-\delta}$ с y=0; 0.1 кристаллизуются в тетрагональной ячейке (пр. гр. *I4/mmm*). Последующее увеличение содержания железа до y=0.3 приводит к уменьшению симметрии до орторомбической (пр. гр. *Bmab*). На рисунке 1 представлены модели кристаллических структур сложных оксидов $SmCaCo_{0.9}Fe_{0.1}O_{4-\delta}$ (*а*) и $SmCaCo_{0.7}Fe_{0.3}O_{4-\delta}$ (*б*).

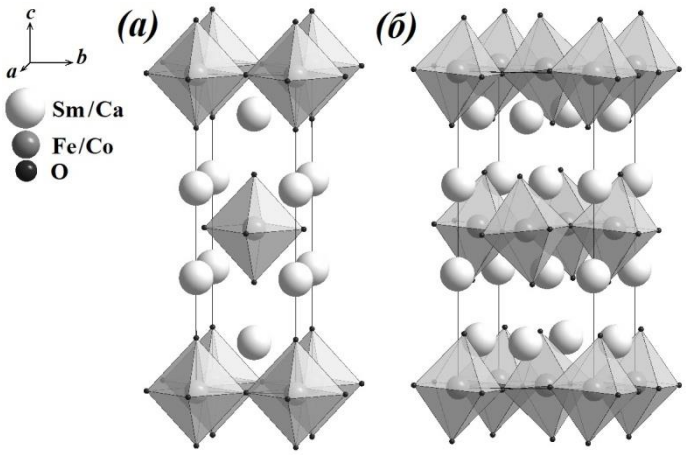


Рис. 1. – Модели элементарных ячеек сложных оксидов $SmCaCo_{0.9}Fe_{0.1}O_{4-\delta}$ (*а*) и $SmCaCo_{0.7}Fe_{0.3}O_{4-\delta}$ (*б*)

Установлено, что область гомогенности ряда $SmCaCo_{1-y}Ni_yO_{4-\delta}$ распространяется до y=0.1. Параметры элементарной ячейки для $SmCaCo_{0.9}Ni_{0.1}O_{4-\delta}$, имеющего тетрагональную структуру (пр. гр. *I4/mmm*), имеют значения a=3.727 Å, c=11.847 Å. Коэффициент термического расширения оксида $SmCaCo_{0.9}Ni_{0.1}O_{4-\delta}$ принимает значение 25.1×10^{-6} K^{-1} в температурном диапазоне 700-1000°C.

Как показали данные настоящего исследования, допирование кобальтом в подрешетку железа в соединении $Sm_{0.9}Ca_{1.1}FeO_{4-\delta}$ приводит к образованию непрерывного ряда твердых растворов $Sm_{0.9}Ca_{1.1}Fe_{1-y}Co_yO_{4-\delta}$ ($0\le y\le0.7$). Рентгенограммы составов с $0\le y\le0.6$ описываются в рамках орторомбической ячейки (пр. гр. *Bmab*), тогда как сложный оксид с содержанием кобальта y=0.7 имеет тетрагональную структуру (пр. гр. *I4/mmm*). Выявлено, что при увеличении содержания кобальта в образцах параметры и объем элементарной ячейки монотонно уменьшаются, что можно объяснить с точки зрения размерных эффектов.

Значения средних КТР образцов $Sm_{0.9}Ca_{1.1}Fe_{1-y}Co_yO_{4-\delta}$ (y=0.3; 0.7) приведено в таблице 1. Увеличение содержания кобальта в образцах приводит к увеличению средних значений КТР, что связано с большей электроотрицательностью кобальта по сравнению с железом. Это приводит к ослабеванию прочности связи между 3*d*-металлом и кислородом при введении кобальта.

Табл. 1. – Значения средних КТР образцов $Sm_{0.9}Ca_{1.1}Fe_{1-y}Co_yO_{4-\delta}$ (y=0.3; 0.7)

Соединение	Температурный интервал	КТР×10^{-6}, K^{-1}
$SmCaCoO_{4-\delta}$ [1]	25-590°C	17.7
	590-1100°C	20.2
$Sm_{0.9}Ca_{1.1}Fe_{0.3}Co_{0.7}O_{4-\delta}$	800-1000°C	25.1
$Sm_{0.9}Ca_{1.1}Fe_{0.7}Co_{0.3}O_{4-\delta}$	700-1000°C	24.4

На рисунке 2 приведены температурные зависимости общей электропроводности сложных оксидов $Sm_{0.9}Ca_{1.1}Fe_{1-y}Co_yO_{4-\delta}$ (y=0.3; 0.7) в сравнении с электропроводностью кобальтита самария-кальция $SmCaCoO_{4-\delta}$ [1].

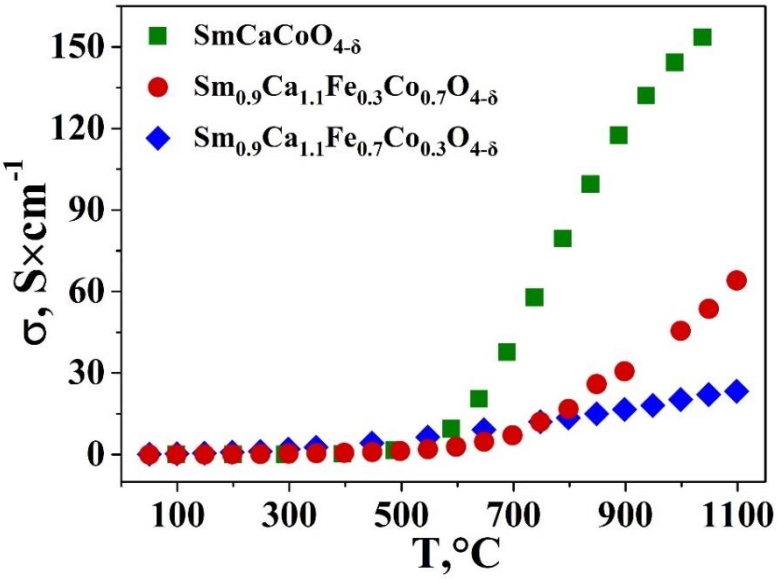


Рис. 2. – Температурные зависимости общей электропроводности сложных оксидов $SmCaCoO_{4-\delta}$ [1] и $Sm_{0.9}Ca_{1.1}Fe_{1-y}Co_yO_{4-\delta}$ (y=0.3; 0.7)

Приведенные зависимости демонстрируют рост общей электропроводности с температурой, достигающей максимального значения 64 См×см$^{-1}$ для $Sm_{0.9}Ca_{1.1}Fe_{0.3}Co_{0.7}O_{4-\delta}$ и 23.3 См×см$^{-1}$ для $Sm_{0.9}Ca_{1.1}Fe_{0.7}Co_{0.3}O_{4-\delta}$, вызванный увеличением подвижности носителей заряда. Снижение электропроводности сложных оксидов $Sm_{0.9}Ca_{1.1}Fe_{1-y}Co_yO_{4-\delta}$ по сравнению с $SmCaCoO_{4-\delta}$ обусловлено способностью атомов железа к локализации электронных дырок, являющихся основным носителем заряда в $Sm_{0.9}Ca_{1.1}Fe_{1-y}Co_yO_{4-\delta}$.

Допирование сложного оксида $Sm_{0.9}Ca_{1.1}FeO_{4-\delta}$ никелем приводит к образованию узкого ряда твердых растворов $Sm_{0.9}Ca_{1.1}Fe_{1-y}Ni_yO_{4-\delta}$ ($0 \le y \le 0.1$). Сложный оксид $Sm_{0.9}Ca_{1.1}Fe_{0.9}Ni_{0.1}O_{4-\delta}$ кристаллизуется в орторомбической ячейке (пр. гр. *Bmab*) с параметрами a=5.378 Å, b=5.445 Å и c=11.995Å.

Автор выражает благодарность за помощь в исследованиях научным руководителям работы, к.х.н., н.с. НИИ ФПМ ИЕНиМ УрФУ Волковой Н.Е., м.н.с. ИВТЭ УрО РАН Галайда А.П., к.х.н., доценту Гавриловой Л.Я. и д.х.н., профессору Черепанову В.А.

Список литературы:

1. A.P. Galayda, N.E. Volkova, L.Ya. Gavrilova, K.G. Balymov, V.A. Cherepanov. Phase equilibria, structure and properties of intermediate phases in the Sm_2O_3 – Fe_2O_3 – CoO and Sm_2O_3 – CaO – CoO systems. *J. Alloys Compd*. 2017. 718. 288-297.

ВОЗДЕЙСТВИЕ УДАРНЫХ ВОЛН МОЩНЫХ ПОТОКОВ ПЛАЗМЫ И ИМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ТВЕРДОТЕЛЬНЫЕ ОБРАЗЦЫ

Епифанов Н.А.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, e-mail: nepifanov@imet.ac.ru

Фаза строительства крупных установок ядерного синтеза ITER (Франция), LMJ (Франция), NIF (США) и Искра (Россия), которые относятся к установкам управляемого ядерного синтеза с использованием инерциального и магнитного удержания плазмы, находится в видимом прогрессе. Недавние разработки в области термоядерного синтеза являются четким путем для будущей физики и научно-исследовательские работы в области технологий, которые все еще необходимы для успешного строительства и эксплуатации современных термоядерных установок основного потока, а также созданию прототипов термоядерных электростанций.

Одним из ключевых вопросов, который еще предстоит решить для успешного производства термоядерной энергии, является характеристика, квалификация (тестирование) и разработка современных материалов, способных выдерживать экстремальные радиационные и тепловые нагрузки, ожидаемые в термоядерных реакторах (ТР). Фундаментальное понимание процессов взаимодействия плазма/пучок-стенка в основных термоядерных устройствах требует специальной научно-исследовательской деятельности в плазменных симуляторах, используемых в тесной связи со средствами определения свойств материалов, а также с достижениями теоретической базы и моделирования.

Устройства Плазменного фокуса (ПФ) [1] являются подходящим и удобным инструментом для проверки разнородных материалов-кандидатов, которые считаются перспективными в качестве частей камеры, подвергающихся сильному излучению (первая стенка, дивертор и т.д.) [2]. Эти устройства используются для облучения образцов мощными импульсами излучения двух типов - горячими потоками плазмы (скорости $v = (2\text{-}3) \times 10^5$ м/с) и пучками быстрых ионов (энергия $E_i \sim 100$ кэВ) – с плотностью потока мощности до $P \sim 10^{16}$ Вт/м^2 и с длительностью импульса в диапазоне 10-100 нс для моделирования условий, ожидаемых в камерах ТР с инерциальным удержанием плазмы, а также с магнитным удержанием плазмы во время чрезвычайных ситуаций (ELMs, VDE, сбои). Кроме того, для облучения аналогичных образцов из тех же материалов использовался лазер на Nd-стекле, работающий в режиме модулированной добротности (примерно с той же плотностью потока мощности, что и поток быстрых ионов в ПФ - $P \sim 10^{16}$ Вт/м^2).

Проведены сравнительные исследования радиационной стойкости материалов, подвергшихся воздействию вышеупомянутых потоков, генерируемых в установках ПФ, и лазерного излучения.

Известно, что при высокой плотности энергии на поверхности мишени (приблизительно $> 10^{15}$ Вт/м^2) различные виды излучения могут создавать в объеме материалов ударные волны (УВ) [3]. Их прохождение через материал приводит к изменениям его структуры и свойств, проявляющимся на микро- и макроуровнях. В первом случае внутри фронта УВ образуются разные типы точечных и линейных дефектов (каникулы, каскады каникул, пары Френкеля, дислокации, дислокационные сгустки и т.д.) И происходят полиморфные превращения [4-8]. Во втором случае можно наблюдать специфические «дальнодействующие макроэффекты» [9-11]. К ним относятся аномально высокий массоперенос в направлении вектора входящего потока энергии, создание центров динамического повреждения материала, разрушение задней стороны образца-мишени путем откола его и т.д.

Основная цель работы - аналитическое исследование образцов, облученных в различных устройствах, и численное моделирование физических процессов, происходящих при облучении образцов в объеме материалов. В целом (см., [2, 10-13]) были исследованы: морфология характеристик повреждения, фазовые, элементные и структурные изменения образцов после облучения, их трибологические характеристики и т.д. Было получено: (i) база данных о поведении объемных повреждений отдельных материалов при различных условиях нагрева и нагрузки частиц и различных сценариях обработки образца, и (ii) был проведен комплексный анализ процессов взаимодействия плазмы с поверхностью в условиях интенсивного синтеза. соответствующие импульсы облучали образцы. В данной работе представлены некоторые результаты по производству и прохождению внутри вещества ударной волны, получающей эволюцию своих параметров на своем пути. Представленный здесь метод численного моделирования УВ в материале развивает концепцию, предложенную в работе [12].

Автор выражает благодарность Грибкову В.А., Пименову В.Н., Латышеву С.В., Бондаренко Г.Г. и Никитушкиной О.Н. за помощь в проведении экспериментов и обсуждении результатов работы.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием № 075-00746-19-00.

Список литературы:

1. A. Bernard, H. Bruzzone, P. Choi, E. Chuaqui, et al., Scientific status of plasma focus research, Journal of the Moscow Phys. Soc., 8 (1998) 93-170
2. V.A. Gribkov, M. Paduch, E. Zielinska, A.S. Demin, E.V. Demina, E.E. Kazilin, S.V. Latyshev, S.A. Maslyaev, E.V. Morozov, V.N. Pimenov, Comparative analysis of damageability produced by powerful pulsed ion/plasma streams and laser radiation on the plasma-facing W samples, Radiation Physics and Chemistry, 150 (2018) 20–29, https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2018.03.020
3. Фортов В.Е., Мощные ударные волны и экстремальные состояния вещества, УФН, 177, №4 (2007) 347-368
4. Г.Г. Бондаренко, Л.И. Иванов, В.А. Янушкевич, Воздействие гигантских импульсов лазера на микроструктуру алюминия, ФХОМ, №4 (1973) 19 – 21
5. Л.Н. Лариков, В.М. Фильченко, В.Ф. Мазанко, Аномальное ускорение диффузии при импульсном нагружении металлов, Докл. АН СССР, Серия математика и физика, 221, №5 (1975) 1073 – 1075
6. Л.И. Иванов, Н.А. Литвинова, В.А. Янушкевич, Аномальное распределение плотности точечных дефектов, образующихся в поглощающем материале при лазерном облучении, ФХОМ, №2 (1976) 3 – 6
7. Л.И. Иванов, Н.А. Литвинова, В.А. Янушкевич, Глубина образования ударных волн при воздействии лазерного излучения на поверхность монокристалла молибдена, Квантовая электроника, 4, №1 (1977) 204 – 206
8. Г.И. Канель, С.В. Разорёнов, А.В. Уткин, В.Е. Фортов, Ударно-волновые явления в конденсированных средах. – М.: «Янус-К», 1996, 408 с.
9. Е.К. Бонюшкин, Н.И. Завада, С.А. Новиков, А.Я. Учаев, Кинетика динамического разрушения металлов в режиме импульсного объемного разогрева, Саров, РФЯЦ ВНИИЭФ, Труды ученых ядерных центров России №3, 1998, 275 с.
10. А.Н. Диденко, Ю.П. Шаркеев, Э.В. Козлов, А.И. Рябчиков, Эффекты дальнодействия в ионно-имплантированных металлических материалах, Томск: Изд-во НТЛ, 2004, 328 с.
11. И.В. Боровицкая, Л.И. Иванов, А.И. Дедюрин, и др., Воздействие высокотемпературной импульсной дейтериевой плазмы на ванадий, Перспективные материалы, №2 (2003) 24-28
12. В.А. Грибков, С.В. Латышев, С.А. Масляев, В.Н. Пименов, Численное моделирование взаимодействия импульсных потоков энергии с материалом в установках Плазменный фокус, Физика и химия обработки материалов, №6 (2011) 16-22.
13. V.A. Gribkov, Physical processes taking place in dense plasma focus devices at the interaction of hot plasma and fast ion streams with materials under test, Plasma Phys. Control. Fusion, 57 (2015) 065010, doi: 10.1088/0741-3335/57/6/065010

МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ ТЕТРА-4-{[(1,1’-БИФЕНИЛ)-4-ИЛ]ОКСИ}ФТАЛОЦИАНИНА ЭРБИЯ(III) И ГАДОЛИНИЯ (III) И ИХ СУЛЬФОКИСЛОТЫ

Казарян К.Ю.

Россия, Ивановский государственный химико-технологический университет, kristina@kazaryan.su

Лантаниды с фталоцианинами могут образовывать комплексы как планарного, так и сэндвичевого строения. Подобные соединения могут быть предложены в качестве материалов молекулярной электроники и нелинейной оптики.

В настоящем сообщении представлены данные по синтезу и спектральным свойствам металлокомплексов различного строения на основе тетра-4-{[(1,1’-бифенил)-4-ил]оксифталоцианинов с эрбием и гадолинием и их сульфокислот.

Одним из способов получение металлокомплексов фталоцианинов с редкоземельными элементами является металлирование свободного лиганда солями соответствующих металлов. В связи с этим на первом этапе работы был осуществлен синтез тетра-4-{[(1,1’-бифенил)-4-ил]оксифталоцианина по ранее описанной методике [1]. Затем полученный лиганд кипятили в *о*-дихлорбензоле с избытком хлорида / ацетата эрбия или гадолиния в присутствии ДБУ. Контроль реакции осуществляли спектрально. В результате получили смесь продуктов, которую разделили с привлечением колоночной хроматографии. Основным продуктом реакции был планарный комплекс, но также удалось выделить двухпалубный металлокомплекс с выходом менее 19% (схема 1).

С целью получения водорастворимых комплексов с эбрием и гадолинием предварительно была получена сульфокислота тетра-4-{[(1,1’-бифенил)-4-ил]оксифталоцианина. Синтез осуществляли сульфохлорированием хлорсульфоновой кислотой в присутствие тионилхлорида с последующим

гидролизом образовавшегося сульфохлорида [2]. Полученную сульфокислоту высушивали в вакууме и металлировали солями эрбия и гадолиния в кипящем *i*-амиловом спирте в присутствие ДБУ в течение двух часов (схема 2). Показано, что практически с количественным выходом монокомплексов проходит реакции с ацетатами солей, в то время как хлориды дают более низкие выходы.

Строение всех полученных соединений подтверждали методами MALDI-TOF-спектрометрией, ИК, ^{1}H ЯМР и электронной спектроскопией.

Изучены спектральные свойства синтезированных фталоцианинов в органических растворителях и воде. Показано влияние природы металла, заместителя и растворителя на положение основной полосы. Установлено, что органорастворимые фталоцианины находятся в растворителях в основном в мономерном состоянии, в то время как водорастворимые соединения в воде ассоциированны, причем склонность к агрегации в растворе снижается при переходе от лиганда к металлокомлексам.

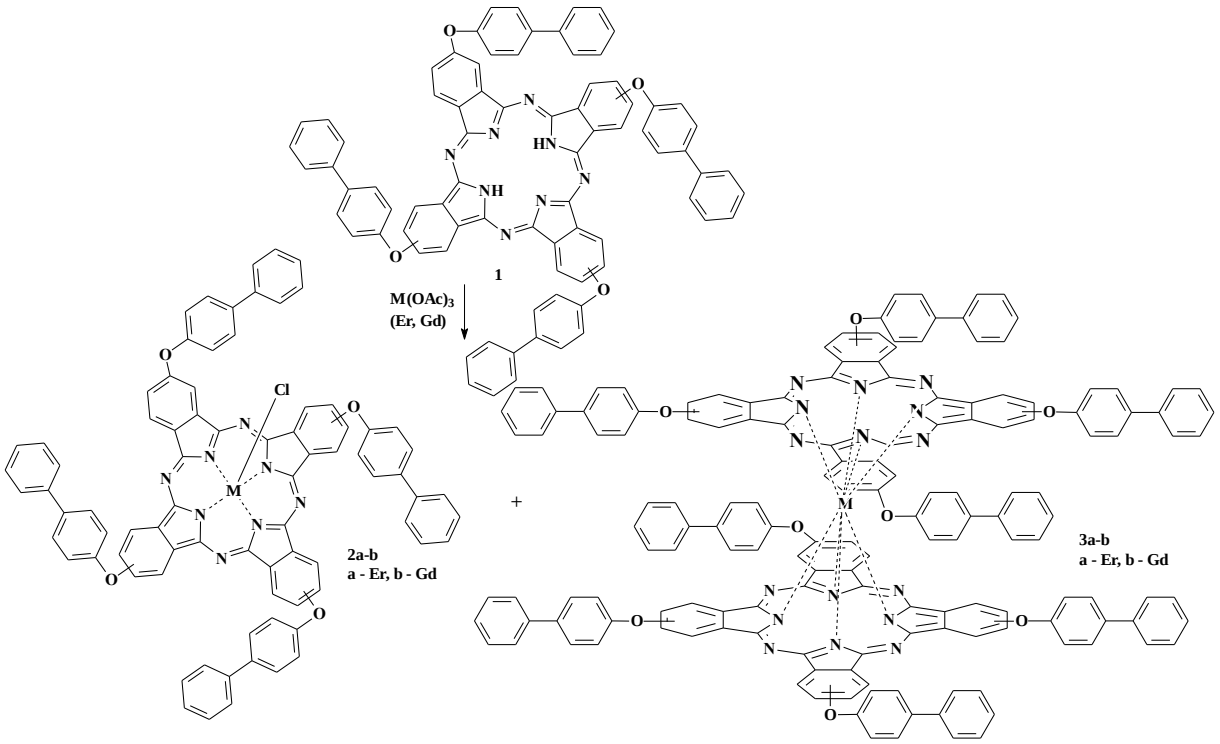


схема 1

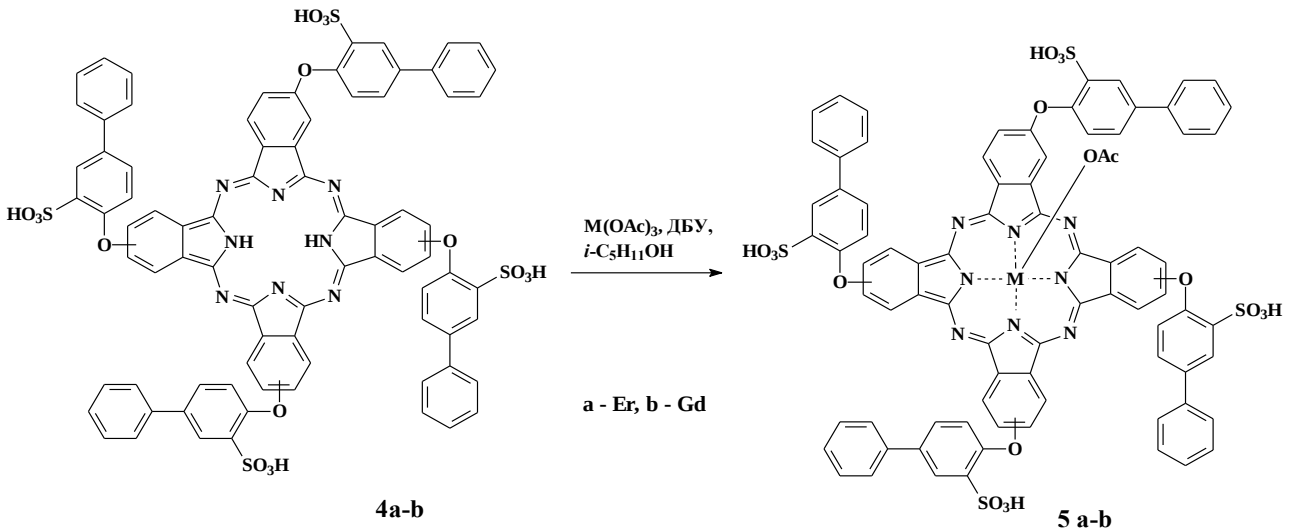


схема 2

Автор благодарит научного руководителя с.н.с., к.х.н. Тихомирову Т.В.
Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 17-73-20017).

Список литературы:
1. Тихомирова Т.В., Филиппова А.А., Говорова Д.К., Шапошников Г.П., Вашурин А.С. Комплексы эрбия(III) и гадолиния(III) сэндвичевого типа с R-феноксизамещенными фталоцианами // Макрогетероциклы. – 2018. - Т.11. - С 35-40.
2. Тихомирова Т.В., Пеледина А.А., Майзлиш В.Е., Вашурин А.С., Шапошников Г.П. Синтез и свойства тетра-4-{[(1,1'-бифенил)-4-ил]окси}фталоцианинов и их сульфокислот // ЖОХ. – 2018. - Т. 88. - N 4. - С. 662-671

ВЛИЯНИЕ СВЧ ИЗЛУЧЕНИЯ НА СВОЙСТВА $Zr_{0,95-X}Y_{0,05}O_2:Eu^{3+}_X$ ЛЮМИНОФОРА

Кескинова М.В.
Россия, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук
keskinova88@mail.ru

Высокие показатели физико-химических свойств ZrO_2 предопределяют широкий спектр областей практического использования материалов и изделий на основе диоксида циркония и делают перспективным его использование как основы оксидных люминофоров со стабильными характеристиками [1].

Воздействие микроволновой энергии на радиопоглощающие материалы, к которым относится диоксид циркония и композиции на его основе, за счет реализации в диэлектрике физических эффектов (пондеромоторный, электродиффузионый, магнитопластический) позволяет повысить уровень функциональных, в том числе оптических, показателей изделий широкого спектра применения [2].

Цель данной работы – определение влияния СВЧ излучения на фотолюминесцентные свойства люминофоров $Zr_{0,95-X}Y_{0,05}O_2:Eu^{3+}_X$ (x=0-0,15)

Реагенты в заданном стехиометрическом соотношении $ZrOCl_2*8H_2O$ (ХЧ), $Y(CH_3COO)_3*4H_2O$ (Ч) и Eu_2O_3 (ХЧ) измельчали в ступке и смешивали в этиловом спирте. Полученную суспензию сушили на воздухе в течение 24 часов и затем нагревали в муфельной печи до 700 ºС (нагрев – 7 часов, выдержка – 1 час).

Eu_2O_3 является не только активатором, но и стабилизатором высокотемпературных фаз (тетрогональной и кубической) ZrO_2 [3]. Иттрий вводили для усиления эффекта стабилизации высокотемпературных фаз ZrO_2 в количестве 5 мас. %.

Для термообработки образцов использовали установку микроволнового нагрева с камерой волноводного типа, которая включает магнетрон 2,45 ГГц (с длиной генерируемой электромагнитной волны λ равной 12,3 см), циркулятор для защиты магнетрона от отраженной электромагнитной волны, рабочую камеру (45x90x170 мм), датчики подводимой и отраженной СВЧ энергии.

Образцы подвергли нагреву и выдержки в микроволновой печи при 1100º С в течение 10 минут.

Яркости и спектры люминесценции синтезированных и активированных образцов люминофора измеряли на приборах IL 1700 и AvaSpec-3648 при λвозб.=376нм. Дифрактограммы образцов получали на Rigaku Smart Lab 3.

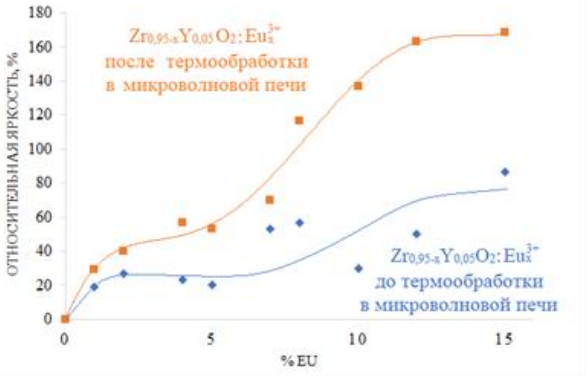


Рис. 1. – Яркости образцов $Zr_{0,95-x}Y_{0,05}O_2:Eu_x^{3+}$ (x=0,01-0,15) до и после термообработки в микроволновой печи (за 100% яркость принята яркость промышленного люминофора $Y_2O_3:Eu^{3+}$)

Зависимость яркости люминесценции образцов $Zr_{0,95-x}Y_{0,05}O_2:Eu_x^{3+}$ (x=0,01-0,15) от концентрации Eu^{3+} представлена на рисунке 1. Яркость свечения люминофора после микроволновой обработки возрастает в среднем в 2,4 раза. Максимальная яркость достигнута при 15 % Eu^{3+}, эта яркость в 1,7 раза больше яркости промышленного люминофора $Y_2O_3:Eu^{3+}$, также имеющего красное свечение.

Спектры фотолюминесценции образцов $Zr_{0.8}Y_{0.05}O_2:Eu_{0,15}^{3+}$ до и после микроволновой обработки представлены на рисунке 2а. На спектрах люминесценции после микроволновой обработки выявлены полосы при 581, 592, 606, 635, 700 и 714 нм. Полосу при 592 нм относят к $^5D_0$-$^7F_1$ переходу Eu^{3+}в кубическом или тетроганальном ZrO_2, тогда как полосы при 606 и 635 нм относят к $^5D_0$-$^7F_2$ переходу Eu^{3+} в кубическом или тетроганальном ZrO_2. Расщепление происходит вследствие пониженной локальной симметрии Eu^{3+} ионов. Полосы при 653 и 714 нм относятся к $^5D_0$-$^7F_3$ и$^5D_0$-$^7F_4$ переходам Eu^{3+}в кубическом или тетрогональном ZrO_2, соответственно [10, 11]. Слабые полосы при 581 и 702 нм, вероятно, относятся к $^5D_0$-$^7F_1$ и $^5D_0$-$^7F_4$ переходам Eu^{3+} в моноклинной фазе ZrO_2. На спектрах образца $Zr_{0.8}Y_{0.05}O_2:Eu_{0,15}^{3+}$ до микроволновой обработки помимо вышеперечисленных полос, выявлены полосы при 614 и 626 нм, относящиеся к $^5D_0$-$^7F_2$ переходу Eu^{3+} в моноклинном ZrO_2.

На спектрах образцов $Zr_{0,95-x}Y_{0,05}O_2:Eu_x^{3+}$ (x=0,01-0,15) после микроволнового нагрева при 1100 ° С в течение 10 минут (рисунок 2б) так же присутствуют все вышеперечисленные полосы. Видно, что при концентрации Eu^{3+} от 7 до 15 % интенсивность полос при 614 и 626 нм ниже, чем при концентрации Eu^{3+} от 1 до 4 %, что соответствует большему выходу кубической фазы при концентрациях Eu^{3+} выше 7%. Расщепление полосы при 702 нм (относящейся к $^5D_0$-$^7F_4$ переходу Eu^{3+} в моноклинной фазе ZrO_2) на полосы при 692, 698, 702 и 709 нм при для люминофора $Zr_{0,94}Y_{0,05}O_2:Eu_{0,01}^{3+}$ происходит в следствии пониженной локальной симметрии Eu^{3+} ионов. Так же для этого люминофора характерны более высокие интенсивности полос при 581 и около 700 нм (относящихся к $^5D_0$-$^7F_1$ и $^5D_0$-$^7F_4$ переходам Eu^{3+} в моноклинной фазе ZrO_2) за счет большего выхода моноклинного ZrO_2. Рентгенофазовый анализ подтвердил наличие всех вышеперечисленных фаз.

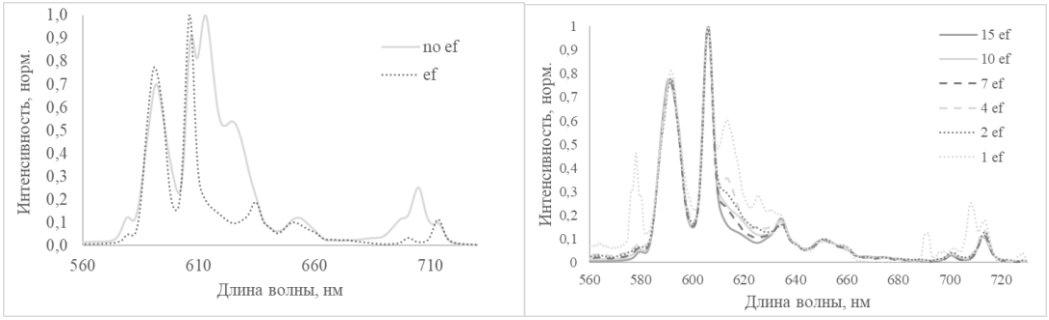


Рис. 2. – а) Спектры фотолюминесценции $Zr_{0.8}Y_{0.05}O_2:Eu_{0,15}^{3+}$: no ef – до микроволновой термообработки, ef – после микроволновой термообработки при 1100 ° С в течение 10 минут
б) Спектры фотолюминесценции образцов $Zr_{0,95-x}Y_{0,05}O_2:Eu_x^{3+}$ (x=0,01-0,15) после микроволнового нагрева при 1100 ° С в течение 10 минут

В работе показано, что активация люминесценции $Zr_{0,95-x}Y_{0,05}O_2:Eu_x^{3+}$ (x=0,01-0,15) люминофора в электромагнитном поле СВЧ диапазона позволяет существенно повысить его яркость за счет большего количества ионов Eu^{3+} в узлах кристаллической решетки ZrO_2 и снижения содержания тетрагональной и моноклинной фаз. В результате получен образец, имеющий яркость на 70 % выше промышленного оксидного люминофора $Y_2O_3:Eu^{3+}$. Синтезированный люминофор может использоваться в люминесцентных лампах, светодиодных источниках света и дисплеях.

Автор работы искренне благодарит доцента Туркина Игоря Алексеевича и профессора Сычева Максима Максимовича.

Список литературы:

1. Tamrakar R. K., Bisen D. P., Upadhyay K. Photoluminescence behavior of ZrO_2: Eu^{3+} with variable concentration of Eu^{3+} doped phosphor// Journal of Radiation Research and Applied Sciences. 2015. V. 8. P. 11-16.

2. Keskinova M. V., Ogurtsov K. A., Sychov M. M., Kolobkova E. V., Turkin I. A., Nakanishi Y., Hara K. Synthesis of chlorine-silicate phosphors for white light-emitting diodes// Advanced Materials Research. 2015. V. 1117. P. 48-51.

3. Smits K., Grigorjeva L., Millers D., Sarakovskis A., Opalinska A., Fidelus J. D., Lojkowski W. Europium doped zirconia luminescence// Optical Materials. 2010. 32. P. 827–831.

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ НАТРИЕВОБОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

Конон М.Ю.

Россия, Институт химии силикатов им. И.В.Гребенщикова РАН (ИХС РАН) e-mail: marina-konon@mail.ru

Стекло – это продукт химических реакций, происходящих при взаимодействии компонентов шихты при плавлении. Следовательно, состав и свойства готового стекла сильно зависят от исходных шихтных компонентов, их взаимодействий между собой, а также от температуры и продолжительности варки [1]. Такие компоненты, как борная кислота (H_3BO_3) и сода (Na_2CO_3) обладают повышенной летучестью, что обусловливает изменение состава стекла и смещение окислительно-восстановительных равновесий при варке. В технологии стекла принято считать, что при синтезе большинства промышленных стекол потери от улетучивания Na_2O (при введении через соду) на 1% содержания оксида в стекле составляют 0.032 мас. %, B_2O_3 – 0.150 мас. % [1]. Известно, что Fe_2O_3, являясь поверхностно-активным веществом, сильно снижает поверхностное натяжение расплава, что приводит к его вспениванию [2]. В то же время, Na_2O, B_2O_3 и Fe_2O_3 являются основными составляющими боросиликатных стекол различного назначения. В частности стекла системы Na_2O–B_2O_3–SiO_2–Fe_2O_3 перспективны для создания широкого круга современных материалов, например, полупроводниковых волокон, стеклянных эмалей, матриц для захоронения радиоактивных отходов, материалов для медицины и микроэлектроники [3]. В связи с этим представляет интерес изучить особенности варки таких стекол с целью научно-обоснованного выбора составов и условий синтеза, оптимальных для получения тех или иных материалов.

В работе были исследованы стекла системы Na_2O–B_2O_3–SiO_2–Fe_2O_3, составы которых лежали в разрезе 70 мол. % SiO_2, содержание Na_2O варьировали от 2 до 14 мол. %, B_2O_3 – от 10 до 23 мол. %, Fe_2O_3 вводили либо взамен оксида натрия, либо взамен оксида бора в количестве от 0.3 до 10 мол. % [3-5]. Все стекла были синтезированы методом варки из шихты, исходными компонентами которой являлись H_3BO_3 и Na_2CO_3 марки «х.ч.», Fe_2O_3 марки «ч.д.а.» и SiO_2 в виде молотого кварцевого стекла, поправка на улетучивание не вводилась. Варка проводилась в платиновых тиглях в силитовой печи с механическим перемешиванием расплава платиновой мешалкой при температуре 1500°С на воздухе в течение 3 ч, после чего расплав отливали на подогретую металлическую пластину. Отжиг полученных стекол проводили в муфельной печи при температуре 530–550°С. После отжига все стекла были проанализированы с помощью методик аналитической химии [3]. В частности, для определения концентрации натрия был использован эмиссионный пламеннофотометрический метод (спектрометр ICE 3000) [3]. Летучесть (Δ) рассчитывали как разность между концентрацией Na_2O по синтезу и по анализу. Ожидаемую летучесть Na_2O рассчитывали по синтетическому составу исходя из того, что на 1% содержания оксида потери составляют 0.032 мас. % [1].

Обнаружено, что для исследованных стекол, содержащих оксида натрия 6 мол. % и ниже, летучесть Na_2O находится в пределах нормы (ожидаемой теоретической летучести), следовательно условия синтеза этих стекол подобраны правильно. Для стекол, содержащих 8 мол. % и более оксида натрия, фактическая летучесть Na_2O превышает теоретическую в 1.5–2 раза, и растет с увеличением концентрации Na_2O в стекле. Следовательно, необходимо скорректировать условия варки. При выбранном содержании кремнезема (70 мол. %) ввиду тугоплавкости расплава температуру синтеза понизить нельзя, поэтому для минимизации отклонения фактических составов от синтетических необходимо сократить продолжительность варки.

Четкой зависимости летучести Na_2O от содержания Fe_2O_3 в стекле не прослеживается. Следует отметить, что у 50% синтезированных стекол в процессе синтеза в интервале температур 1370-1400°С наблюдается интенсивное вспенивание шихты, что может быть обусловлено восстановлением Fe^{3+} до Fe^{2+} [2]. При этом в стеклах таких составов по данным рентгенофазового анализа происходит кристаллизация магнетита (Fe_3O_4), что становится возможным при наличии восстановленной формы FeO [3-5]. Стекла, в которых вспенивание не проявляется, являются рентгеноаморфными, либо кристаллизация магнетита совсем незначительна. Установлено, что в среднем летучесть Na_2O выше в тех стеклах, при варке которых интенсивного вспенивания шихты при плавлении не наблюдается.

Табл. 1. – Содержание Na_2O в стеклах по синтезу и по анализу (мас. %) и его летучесть

Разрез по Na_2O, мол. % по синтезу	Стекло*	Na_2O, мас. %		Летучесть Na_2O $\Delta=\lvert C_1-C_2\rvert$, мас. %	Ожидаемая летучесть Na_2O, введенного через соду – 0.032 мас. %	|Отклонение| Δ от ожидаемой летучести, мас. %	Средняя летучесть по разрезу Na_2O, мас. %
		По синтезу (C_1)	По анализу (C_2)				
2	2/70-6	1.82	1.70	0.12	0.06	0.06	0.05
	2/70-8	1.77	1.67	0.10	0.06	0.04	
	2/70-10	1.73	1.74	0.01	0.05	0.04	
4	4/70-4	3.74	3.49	0.25	0.12	0.13	0.13
5	5/70-2	4.81	4.76	0.05	0.15	0.10	0.09
	5/70-4	4.68	4.89	0.21	0.15	0.06	
	5/70-6	4.56	4.81	0.25	0.14	0.11	
6	6/70-2**	5.78	5.09	0.69	0.18	0.51	0.15
	6/70-4**	5.63	5.70	0.07	0.18	0.11	
	6/70-6	5.48	5.34	0.14	0.17	0.03	
	6/70-8	5.34	5.59	0.25	0.17	0.08	
	6/70-10	5.20	5.05	0.15	0.17	0.02	
8	8/70-0.3**	7.92	7.11	0.81	0.25	0.56	0.48
	8/70-2**	7.73	6.86	0.87	0.25	0.62	
	8/70-3**	7.62	6.77	0.85	0.24	0.61	
	8/70-4**	7.52	6.94	0.58	0.24	0.34	
	8/70-6	7.32	6.61	0.71	0.23	0.48	
	8/70-8	7.13	6.61	0.52	0.23	0.29	
	8/70-10	6.95	6.29	0.66	0.22	0.44	
10	10/70-6**	9.17	8.20	0.97	0.29	0.68	0.42
	10/70-8**	8.93	8.79	0.14	0.28	0.14	
	10/70-10**	8.71	8.57	0.14	0.28	0.14	
12	12/70-4**	11.33	10.45	0.88	0.36	0.52	0.52
14	14/70-2**	13.63	12.35	1.28	0.44	0.84	0.84

* – числа в обозначении стекла соответствуют: первое – содержанию Na_2O, второе через дробь – SiO_2, и последнее через дефис – содержанию Fe_2O_3 по синтезу, мол. %.

**- вспенивания шихты при варке не происходит.

Летучесть B_2O_3 также увеличивается по мере роста общей концентрации введенного борного ангидрида. Тем не менее, летучесть B_2O_3 в среднем в 5 раз ниже теоретически ожидаемой.

Автор выражает благодарности – к.х.н. Столяру С. В. и Анфимовой И. Н. за помощь при синтезе стекол, Дикой Л. Ф., Костыревой Т. Г., к.х.н. Куриленко Л. Н. и Семеновой Е. А. за проведение химического анализа синтезированных стекол.

Список литературы:

1. Технология стекла / Под ред. И. И. Китайгородского – М.: Государственное издательство литературы по строительным материалам, 1951. – 767 с.

2. Кулева А. Е., Панкова Н. А., Орлова Л. А. Причины вспенивания железосодержащих расплавов // Стекло и керамика. 1999. №7. С. 13-17.

3. Конон М. Ю. Фазовое разделение и физико-химические свойства стекол системы Na_2O–B_2O_3–SiO_2–Fe_2O_3: дис. … канд. хим. наук: 02.00.04 / Конон Марина Юрьевна. – Санкт-Петербург., 2016. – 139 с.

4. Конон М. Ю., Столяр С. В., Анфимова И. Н., Полякова И. Г., Дикая Л. Ф. Физико-химические свойства стекол системы Na_2O-B_2O_3-SiO_2-Fe_2O_3 в разрезе 6 Na_2O/70 SiO_2 // Физика и химия стекла. 2018. Т. 44. № 5. С. 601-604.

5. M. Konon, T. Antropova, I. Polyakova, I. Anfimova, L. Dikaya, E. Semenova, L. Kurilenko. The phase separation phenomenon in the Na_2O-B_2O_3-SiO_2-Fe_2O_3 glass-forming system and its application for producing porous glasses // Optica Applicata. 2019. V. 49. N. 3 (в печати)

МОДИФИКАЦИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИОННОЙ ОБРАБОТКИ

Костенко В.

Россия, Национальный исследовательский Томский политехнический университет; Исследовательская школа физики высокоэнергетических процессов, kostenkova@tpu.ru

Изменение поверхностных свойств материалов часто приводит к кардинальному улучшению функциональных и эксплуатационных свойств изделий из них. Одним из методов поверхностного модифицирования является ионная обработка. В настоящее время она широко используется для модификации металлов и сплавов. В последнее время проявляется интерес к ионной модификации керамических материалов. Одно из перспективных применений данного вида обработки является создание градиентных керамических структур. Современные виды ускорительной техники позволяют получать ионные пучки от микроампер до ампер на квадратный сантиметр плотностей тока при ускоряющем напряжении от единиц до сотен кэВ. При обработке керамики ионным пучком кроме ионного проникновения могут иметь место расплав и эрозия приповерхностного слоя. Поэтому важно знать закономерности изменения свойств керамики после ионной обработки и их взаимосвязь с режимами обработки. Важно отметить, что эти вопросы являются актуальными, когда рассматривается ионная обработка металлов и сплавов.

В работе рассмотрено влияние режимов ионной обработки, параметров ионного пучка и типа ионов на модификацию циркониевой и алюмооксидной керамики. Ионная обработка проводилась ионами Al^+, Ar^+, C^+, N^{2+} при ускоряющих напряжениях 1.5, 30, 180 и 300 кВ соответственно. Плотность ионного тока варьировалась от 0.3 мА/см^2 до 150-200 А/см^2 при импульсном и постоянном режимах обработки.

Установлено, что ионная обработка циркониевой керамики, независимо от режимов обработки приводит к нарушению стехиометрии по кислороду, что проявляется в повышении проводимости модифицированных слоев. В меньшей степени это нарушение происходит при обработке алюмооксидной керамики. По мере увеличения плотности ионного тока J увеличивается вклад процесса эрозии. Если при малых значениях $J \approx 500$ мкА/см^2 ионная обработка приводит к выявлению зеренной структуры керамики, то при $J \geq 500$ мкА/см^2 эрозия идет равномерно по поверхности на глубину до нескольких микрон. При $J \approx 50$ А/см^2 наблюдается локальное расплавление на глубину до 10 мкм. При превышении $J \geq 85$ А/см^2 толщина оплавленного слоя уменьшается в результате увеличения эрозии приповерхностного слоя. Процессы локального переплава сопровождаются образованием трещин на глубину оплавления вследствие больших температурных градиентов. В исследуемом диапазоне изменения J ионная обработка приводит к изменению механических свойств приповерхностного керамического слоя. Обнаружена четкая нелинейная корреляция между режимами обработки и увеличением микротвердости. Из сравнительного анализа всех изученных видов и режимов обработки можно сделать вывод о том, что для модификации керамики с целью упрочнения наиболее подходящими режимами можно считать обработку ионами аргона с энергией 30 кэВ и $J \approx 300 \div 500$ мкА/см^2. В этом случае эрозия поверхности незначительна, отсутствует характерное для ионной обработки мощными пуками растрескивание. При обработке ионами алюминия в непрерывном режиме при плотности тока $J \approx 0.15$ А/см^2 происходит нагрев керамики до температуры 850-900°С и выше, в результате преобладающим является процесс эрозии и упрочнение керамики отсутствует. Это свидетельствует о неэффективности использования такого режима для упрочнения керамики.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю д.т.н., ведущему научному сотруднику ПНИЛ ЭДИП ИШФВП Национального исследовательского Томского политехнического университета Гынгазову С.А. за помощь в проведении экспериментов и подготовке материалов конференции.

ДИСПЕРСНОЕ УПРОЧНЕНИЕ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ КОРУНДА

Кутузова В.Е.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, vkutuzova@imet.ac.ru

Композиты на основе оксидов алюминия и циркония являются весьма востребованными. Область их применения активно расширяется во многих сферах промышленности, в качестве материалов медицинского, конструкционного и функционального назначения. Исследования последних лет сосредоточены на химии прекурсоров порошков высокой дисперсности и решении ряда вопросов, связанных с максимальной реализацией свойств этих материалов.

Было установлено, что в процессе модифицирования щелочноземельными элементами нанопорошков системы Al_2O_3 – ZrO_2 – CeO_2, формируется фаза, кристаллизующаяся в длиннопризматической форме, что позволяет выполнять функцию дисперсного упрочнения. [1,2].

Целью данной работы стало изучение влияния содержания дисперсно-упрочняющей фазы на устойчивость к хрупкому разрушению композитов с матрицей Al_2O_3.

В работе изучены базовый состав 75мол.%Al_2O_3 — 25%ZrO_2(Ce–TZP), и составы, модифицированные катионами кальция (от 1 до 6%). Исходные порошки получали в процессе золь-гель синтеза соответствующих гидрогелей при использовании 1 М растворов солей [3].

Для исследования формирования структурированности образцов в ряду превращений прекурсор — кристаллический твердый раствор использовались методы рентгенофазового анализа, низкотемпературной адсорбции – десорбции азота и электронной микроскопии. Предел прочности при изгибе определяли методом трехточечного изгиба на универсальной испытательной машине Instron 5581. Коэффициент трещиностойкости К1с определяли, используя метод предварительно нанесенных надрезов. Модуль Юнга – методом акустической микроскопии.

После термообработки ксерогелей при 1050°С фазовый состав всех порошков представлен основной фазой – твердого раствора на основе диоксида циркония (Т– ZrO_2), порошки имеют высокую дисперсность, относятся к наноразмерным системам.

После спекания при температуре 1650°С образцы композитов базового состава и содержащие 1% CaO имели относительную плотность 99% от теоретического значения при отсутствии открытой пористости. Повышение содержания CaO приводило к появлению открытой пористости, что показано в таблице 1.

Табл. 1. - Керамические характеристики спеченных образцов композитов

Составы	П общ., %	σ, МПа	$К_{1с}$, МПа ·м ^{½}	Е, ГПа
75Al	1,0	700	7,0	348
75AlCa	1,0	700	8,5	337
75Al3Ca	5,0	400	*-	*-
75Al6Ca	14,0	350	*-	*-
∇	0,1	50	0,5	30

П общ. – общая пористость;

σ - прочность при статическом изгибе;

$К_{1с}$ – критический коэффициент интенсивности напряжений;

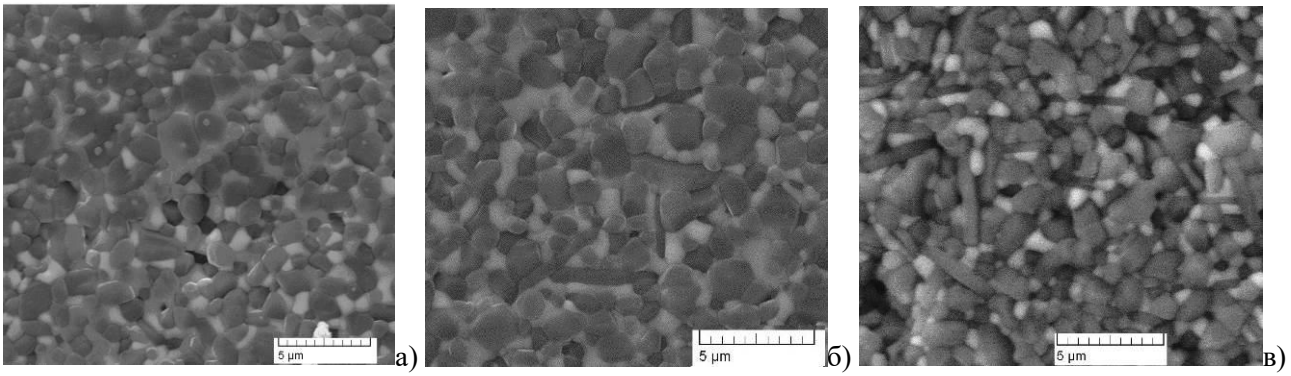
Е – модуль Юнга;

∇ – погрешность измерения.

* – параметр не установлен ввиду высокой пористости и структурочувствительности метода.

Анализируя микроструктуру образцов, представленную на рисунке 1, можно отметить, что зерновой состав базового состава 75Al представлен двумя типами зерен: темными, соответствующими корунду, и светлыми, обтекаемой глобулярной формы, соответствующими Т- ZrO_2. При этом размеры

корундовых зерен выше, чем зерна ZrO_2, и находятся в интервале до 2 мкм. Зерна ZrO_2 находятся в интервале до 1 мкм, преобладают 500 нм.



а) б) в)

Рис.1. – Микроструктура композитов а) 75Al, б) 75AlCa1 в) 75AlCa3

В микроструктуре модифицированных композитов 75AlCa1 и 75AlCa3 к описанному типу зерен добавляется третий тип зерен, соответствующий алюмосодержащим зернам, имеющим длиннопризматический габитус. Формирование таких зерен обусловлено кристаллизацией сложных гексаалюминатов кальция-церия в процессе термообработки нанопорошков [4].

Установлено, что введение CaO в количестве 1% способствует повышению устойчивости к хрупкому разрушению композитов за счёт суммирования эффектов трансформационного и дисперсного упрочнения, трещиностойкость K1c возрастает до 10,0 МПа·м^{½}. Сформированные длиннопризматические зерна выступают в роли препятствий распространении трещин, возникающих при нагрузке материалов, при этом возрастает угол ветвления и увеличивается энергия разрушения и, соответственно, повышается трещиностойкость керамики. Устойчивость к хрупкому разрушению композитов определяется суммированием двух факторов, обуславливаемых механизмами трансформационного упрочнения за счет фазы твердого раствора на основе T–ZrO_2 и дисперсного упрочнения за счёт кристаллитов длиннопризматического габитуса гексаалюмината кальция.

Выражаю благодарность за помощь в выполнении работы сотрудникам ИМЕТ РАН Подзоровой Л.И., Сиротинкину В.П., Ильичевой А.А., Пеньковой О.И., Коновалову А.А., Баикину А.А., Михайлиной Н.А.

Список литературы:

1. Л.И Подзорова, А.А Ильичёва, О.И Пенькова, Н.А Аладьев, и др. Дисперсное упрочнение композитов системы Al_2O_3—[T– ZrO_2] // Стекло и керамика. 2017. №6. С. 16-20

2. Подзорова Л. И., Ильичева А. А., Пенькова О. И., Аладьев Н. А., Волченкова В. А., Шворнева Л. И. Модифицированные композиты системы Al_2O_3-(Ce-TZP) как материалы медицинского назначения // Перспективные материалы. – 2016. – №. 1. – С. 32-39.

3. Подзорова Л.И., Ильичева А.А., Шворнева Л.И., Куцев С.В., Михайлина Н.А., Пенькова О.И. Фазообразование наноразмерных прекурсоров t-ZrO_2 - Al_2O_3 и формирование микроструктуры керамики на их основе // Физика и химия стекла. 2007, т. 33, N 5, С. 703-709

4. Подзорова Л. И., Ильичева А. А., Пенькова О. И., Сиротинкин В. П. Антонова О. С., Коновалов А. А. Термофазообразование нанопорошков Al_2O_3 – ZrO_2 – CeO_2, модифицированных катионами кальция // Неорганические материалы 2018. Т.54. №5. С. 475-481.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ ШИХТЫ НА ФАЗООБРАЗОВАНИЕ ПЕРОВСКИТА, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ СВС

Майков М.С.

Российская Федерация, Томский политехнический университет, msm18@tpu.ru

Активное развитие ядерных программ приводит к накоплению все возрастающих объемов радиоактивных отходов (РАО). Необходимость изоляции радиоактивных отходов от окружающей среды в течение длительного времени и стремлении сократить срок обслуживания мест хранения

привели к необходимости перевода радионуклидов и других опасных соединений в твердые формы. Наиболее опасными являются жидкие ВАО, образующиеся при переработке ОЯТ[1].

Согласно МАГАТЭ, жидкие ВАО подлежат переводу в химически- и радиационно-устойчивую форму, сохраняющую свою стабильность на протяжении всего времени хранения. Применяющиеся в настоящее время технологии отверждения очень разнообразны – остекловывание, цементирование, битумирование, компактирование[2].

Одной из перспективных материаловедческих технологий является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), основанный на способности ряда неорганических элементов и соединений вступать в экзотермическую реакцию, распространяющуюся по объему реакционной среды в волновом режиме. Основным преимуществом СВС является возможность получения материалов с заранее заданными свойствами[3].

В качестве исходных компонентов при синтезе матричного материала методом СВС, использовались промышленно изготовленные порошки оксида алюминия, оксида неодима, алюминия, никеля: оксид неодима марки х.ч., ТУ 48-4-186-72; оксид алюминия ГОСТ 8136 марки АОА-2; никель марки ПНК–ОТ1; алюминий марки ПА–4, в соответствии со следующей экзотермической реакцией:

$$Al + Ni + Nd_2O_3 + Al_2O_3 = 2NdAlO_3 + NiAl \quad (1)$$

Процесс образования конечных компонентов должен носить двухстадийный характер и протекать по следующим каналам реакций:

$$Ni + Al = NiAl \quad (2)$$

$$Nd_2O_3 + Al_2O_3 = 2NdAlO_3 \quad (3)$$

Смешивание порошков исходных реагентов производилось в кубическом смесителе марки AR 403 All-Purpose Equpiment (Германия), представляющей собой полый вращающийся куб с тремя стержнями из нержавеющей стали, предназначенными для усиления смешивания компонентов смеси.

Прессование исходной шихты производилось с помощью гидравлического лабораторного пресса ПГЛ-12 (максимальное давление 50 МПа на поверхность площадью 30 $см^2$), разработанном специально для оснащения производственных аналитических и исследовательских лабораторий.

После перемешивания в кубическом смесителе полученная шихта прессовалась в цилиндрические образцы диаметром 30 мм и высотой 12-15 мм при различном давлении – 10, 20 и 30 МПа, с целью получения образцов разной плотности.

Металлические пресс-формы изготовлены из инструментальной стали. Длительность прессования составляла 15 мин.

Синтез осуществлялся на экспериментальном стенде пирометрических исследований закономерностей процесса СВС, включающем в себя СВС-реактор.

В результате нагревания исходных образцов сдавлением прессования 15-30 МПа до температуры около 500-600 К (в зависимости от подготовки исходной смеси компонентов) на кромках торцов инициировалась волна горения, которая распространялась по объему образца. При этом температура процесса быстро росла, после чего стабилизировалась, и горение осуществлялось практически в изотермическом режиме при температуре 1000-1250 К. После прохождения волны горения по объему образцов они остывали до температуры окружающей среды. Далее синтезируемые образцы подвергались рентгенофазовому анализу для изучения состава.

Информация о полученных фазах была получена после проведения процедуры рентгенофазового анализа на рентгеновском дифрактометре XRD-7000S. После проведения процедуры анализа были получены данные о составе исследуемых образцов.

На рисунках 1а, 1б, 1в приведен рентгенофазовый состав образцов, полученных при давлении прессования 10, 20 и 30 МПа соответственно. В таблице 1 приведены результаты рентгенофазового исследования.

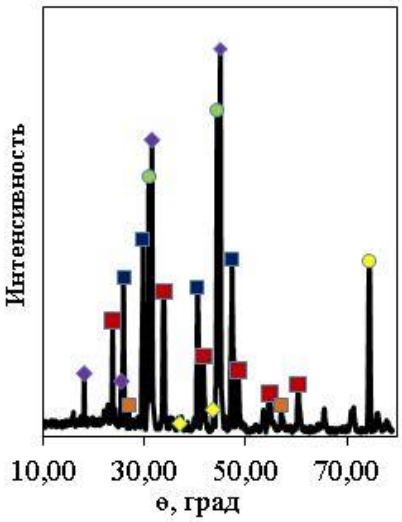


Рис. 1а – Рентгенофазовый анализ образца 1
■ – $NdAlO_3$, ♦ – Ni_2Al_3, ■ – $NiAl_3$, ■– Nd_2O_3, ♦ – Al_2O_3, ● – NiAl

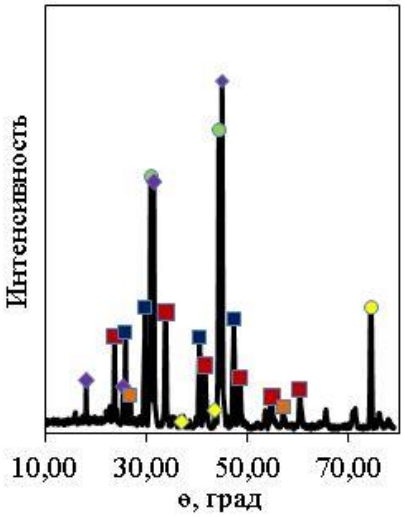


Рис. 1б – Рентгенофазовый анализ образца 2
■ – $NdAlO_3$, ♦ – Ni_2Al_3, ■ – $NiAl_3$, ■– Nd_2O_3, ♦ – Al_2O_3, ● – NiAl

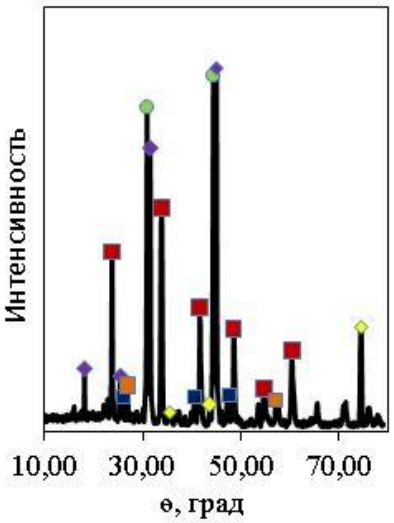


Рис. 1в – Рентгенофазовый анализ образца 3
■ – $NdAlO_3$, ♦ – Ni_2Al_3, ■ – $NiAl_3$, ■– Nd_2O_3, ♦ – Al_2O_3, ● – NiAl

Табл. 1. – Результаты рентгенофазового исследования

Номер образца	P, Мпа	Фазовый состав, % вес.					
		Nd_2O_3	Al_2O_3	Ni_2Al_3	Al_3Ni	NiAl	$NdAlO_3$
1	10	1,2	8,3	32,4	21,1	21,2	15,7
2	20	2,3	7,2	35,2	16,2	23,4	15,6
3	30	2,6	4,5	31,7	1,1	33,5	26,6

Как видно из таблицы, во всех образцах, полученных при разных условиях синтеза наблюдается наличие фазы алюмината неодима со структурой перовскита $NdAlO_3$ от 15 до 26 % вес.

Выражается благодарность научному руководителю А.О. Семенову за помощь при сборе материалов и консультации на протяжении выполнения данной работы, а также благодарность ассистенту М.В. Полтавец

Список литературы:

1. Скачек, Михаил Андреевич. Обращение с отработавшим ядерным топливом и радиоактивными отходами АЭС: учебное пособие для вузов / М. А. Скачек. – Москва: Изд-во МЭИ, 2007. – 448 с.
2. Технологические и организационные аспекты обращения с радиоактивными отходами: учебное пособие/ Вена: Международное агентство по атомной энергии, IAEA-TCS-27, 2005. – 230 с.
3. Мержанов А.Г. СВС-процесс: теория и практика горения. –Черноголовка, 1981. – 31с.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЗАГОТОВОК ИЗ ТИТАНОВОГО СПЛАВА, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ПОМОЩИ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Макаров Ф.В.
Россия, МАИ, alik916@rambler.ru

В настоящее время аддитивные технологии являются быстро развивающимся и перспективным направлением в порошковой металлургии. При помощи 3D-прототипирования возможно получение полуфабрикатов и изделий из различных металлических материалов. В работе был проведен анализ современных аддитивных технологий, а также изучение влияние температуры вакуумного отжига на структуру и свойства заготовок, полученных при помощи 3D-печати.

Образцы для исследования были получены по технологии послойного селективного лазерного плавления на 3D принтере Concept Laser M2 Cusing.

3D принтер Concept Laser M2 Cusing обладает следующими характеристиками:

– Рабочая зона: 250 x 250 x 280 мм (x, y, z);

– Толщина слоя построения: 20…80 мкм;

– Скорость построения: 2…20 $см^3$/ч;

– Система лазеров: волоконный лазер 400 Вт;

– Скорость сканирования: 7 м/с (4,5 м/с при переменной фокусировки);

– Диаметр пятна в фокусе: 50 мкм (переменная фокусировка 50…5000 мкм).

Данный 3D принтер использует технологию селективного лазерного плавления LaserCusing®. Принцип работы данной системы заключается в выборочном плавлении тонкого слоя металлического порошка лучом лазера в соответствии с геометрией сечения детали, соответствующей каждому слою порошка. Все параметры технологического процесса, включая энергию лазера и температуру пятна плавления, уровень избыточного кислорода в камере построения, качество металлического порошка, контролируются специализированными программно-аппаратными модулями системы в реальном времени.

Перспективность аддитивного производства заключается в том, что оно является практически безотходным и позволяет получать полуфабрикаты и изделия высокого качества и с определенным набором механических свойств. Наряду с достоинствами, у 3D-прототипирования есть ряд недостатков, свойственных порошковой металлургии, как пример – возможная неоднородность химического состава порошка.

Исследования проводились на образцах, изготовленных на 3D принтере Concept Laser M2 Cusing. Для спекания использовался металлический порошок из сплава Ti-6Al-4V фирмы Dentaurum. Максимальная доля частиц имела размеры от 15 до 30 мкм.

На первом этапе на исходных образцах была исследована структура, измерена твердость и плотность. В исходном состоянии структура была представлена мартенситом α′, что может быть обусловлено высокой скоростью отвода тепла из зоны спекания гранул. Твердость исходных образцов колеблется в интервалах от 35 до 38 ед. HRC. Это может быть связано с разными условиями охлаждения слоев в процессе «выращивания» образцов. Также, методом гидростатического взвешивания была измерена плотность образцов, которая составила 4,18-4,2 г/$см^3$.

На следующем этапе была изучена структура и твердость сплава после термической и термоводородной обработок. Часть образцов подвергалась вакуумному отжигу после «3D-выращивания», а часть наводороживали в установке Сивертса до концентрации водорода 0,6%. Обработку проводили по двум режимам. В первом случае наводороживание заканчивалось в β-области, а во втором – в (α+β)-области.

После наводороживания по первому режиму структура образцов представлена β-фазой с небольшим количеством мартенсита α′′, а после наводороживающего отжига по второму режиму – двухфазной α+β-структурой, причем частицы α-фазы обогащены алюминием, что приводит к протеканию в них процесса упорядочения, о чем свидетельствует появление на дифрактограммах сверхструктурных отражений от α_2-фазы.

Вакуумный отжиг проводили по трем режимам: 625ºС, 820ºС и двухступенчатый отжиг при температуре 550ºС, затем 820ºС. Выдержка при всех режимах выбиралась таким образом, чтобы концентрация водорода не превышала 0,008%.

Вакуумный отжиг при температуре 820ºС образцов после 3D-принтинга приводит к формированию пластинчатой (α+β)-структуры. Предварительное наводороживание в β-области позволяет сформировать после вакуумного отжига более дисперсную структуру, однако в ней наблюдаются отдельные крупные пластины α-фазы, наличие которых обусловлено наследованием морфологии α′′-мартенсита. Предварительное наводороживание в (α+β)-области позволяет сформировать после вакуумного отжига более однородную структуру «корзинчатого» плетения. Несмотря на различие в структуре твердость у всех образцов была практически одинаковая и составила 34-35 ед. HRC.

Низкотемпературный вакуумный отжиг при 625ºС приводит к формированию мелкодисперсной структуры. Образцы после 3D-принтинга и наводороживающего отжига в β-области имеют твердость 39 ед. HRC. После наводороживания в (α+β)-области твердость составляет 35 ед. HRC, что объясняется присутствием более крупных частиц первичной α-фазы в структуре.

Ступенчатый вакуумный отжиг и наводороживание в β- и (α+β)-области с последующим вакуумным отжигом приводит к формированию пластинчатой (α+β)-структуры. Твердость во всех трех случаях составляет 35 ед. HRC.
Выражение благодарности: научный руководитель д.т.н., профессор Скворцова С.В.

Список литературы:
1. Сироткин О.С. Современное состояние и перспективы развития аддитивных технологий // Авиационная промышленность. - 2015. - № 2. - С. 22- 25.
2. Зленко М.А. Аддитивные технологии в машиностроении / М.В. Нагайцев, В.М. Довбыш // пособие для инженеров. – М. ГНЦ РФ ФГУП «НАМИ» 2015. 220 с.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА СВС В СОЧЕТАНИИ СО СДВИГОВЫМИ ДЕФОРМАЦИОННЫМИ ВОЗДЕЙСТВИЯМИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МАГНИТНО – АБРАЗИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДА ТИТАНА

Михеев М.В.
Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук, mixeev777@rambler.ru

В настоящее время для финишной обработки поверхностей режущего инструмента и различных деталей сложной геометрической формы, нашел применение метод магнитно – абразивной полировки. Данный метод зарекомендовал себя, как высокопроизводительный процесс обеспечивающий необходимую чистоту поверхности обрабатываемой детали. Эффективность метода магнитно – абразивной полировки, в первую очередь, определяется качеством и свойствами применяемых композиционных магнитно – абразивных материалов (МАМ). Такие материалы представляют собой композицию из абразивной и ферро–магнитной составляющих. В качестве первой широко применяются карбиды, бориды и другие сверхтвердые материалы. В роли ферро–магнитной составляющей наибольшее применение нашло железо, обладающее необходимыми магнитными свойствами, а также сравнительно небольшой стоимостью [1]. Среди традиционных МАМ сбалансированными по свойствам и стоимости считаются материалы на основе системы TiC-Fe. Такие материалы возможно изготавливать двумя методами: псевдо-плавлением и самораспространяющимся высокотемпературным синтезом (СВС) [2]. Первый метод подразумевает длительное спекание в высокотемпературных печах с защитной атмосферой, с последующим измельчением полученных брикетов в размольных агрегатах, при этом для каждого этапа характерны высокие энергозатраты, что в свою очередь приводит к увеличению стоимости псевдо – плавленых МАМ. Альтернативным способом получения МАМ на основе TiC-Fe является метод СВС – измельчения, совмещающий синтез в режиме горения и измельчение продуктов до порошкового состояния, в одном технологическом цикле и на одной установке. При этом отпадает необходимость в сложном высокотемпературном оборудовании и больших энергозатрат [3].

Данная работа посвящена применению технологического процесса СВС – измельчения, с целью получить магнитно – абразивный материал на основе TiC-Fe, с различным содержанием железной составляющей, в условиях сочетания синтеза в режиме горения и сдвиговых деформационных воздействий. Преимущества выбранного способа при синтезе порошковых материалов заключаются в возможности варьировать деформационные параметры (скорость деформирования, внешнее давление, тип деформирующего устройства), которые оказывают существенное влияние на структурообразование материала, при этом нивелируется ряд трудностей, связанных с измельчением прочных, трудно деформируемых продуктов синтеза в остывшем до комнатной температуры состоянии и отпадает необходимость использования шаровых мельниц и аттриторов.

В ходе проведенных экспериментов были получены опытные образцы порошковых материалов на основе TiC, с содержанием 20 и 30 масс. % Fe. Анализ микроструктуры показал, что в ходе проведения синтеза железо расплавляется и смачивает поверхность образовавшихся частиц карбида титана, что свидетельствует о перспективности применения метода для получения магнитно – абразивных материалов. Также показано, что меняя тип деформирующего устройства (конус, фреза) можно изменять качество получаемого порошка: размер зерна, его форму и морфологию. Дальнейшая работа будет направлена на увеличение содержания железной составляющей.

Автор выражает благодарность научным консультантам д.ф.-м.н. Столину А.М. и к.т.н Бажину П.М.

Список литературы:
1. Кипарисов С.С., Левинский Ю.В., Петров А.П., Карбид титана: получение, свойства, применение. – Москва: Металлургия, 1987, С. 188 -196.
2. Мержанов А. Г. Концепция развития самораспространяющегося высокотемпературного синтеза как области научно-технического прогресса. – Черноголовка: Территория, 2003.
3. Bazhin P. M. et al. The effect of mechanical treatment on the phase formation of the synthesized material based on molybdenum disilicide //Advanced Materials & Technologies. – 2016. – №. 1.

ИЗМЕНЕНИЕ СМАЧИВАЕМОСТИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК (УНТ) С ПОМОЩЬЮ ИОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ

Морковкин А.И.
Россия, Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, a.i.morkovkin@physics.msu.ru

В данной работе проведено исследование зависимости среднего диаметра, дефектности многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ), концентрации O_2 в образцах от флюенса облучения ионами Ar^+ с энергией 120 кэВ. Анализ отношения I_D/I_G из спектров КРС указывает на увеличение степени дефектности МУНТ с увеличением флюенса облучения, что приводит к увеличению концентрации O_2 в образцах.

Облучение ионами Ar^+ с энергией 120 кэВ МУНТ Таунит-МД приводит к увеличению их среднего диаметра при увеличении флюенса облучения, что подтверждается анализом СЭМ-изображений. Этот эффект ионного облучения связан с образованием новых свободных связей из-за внесения дефектов в структуру поверхности МУНТ.

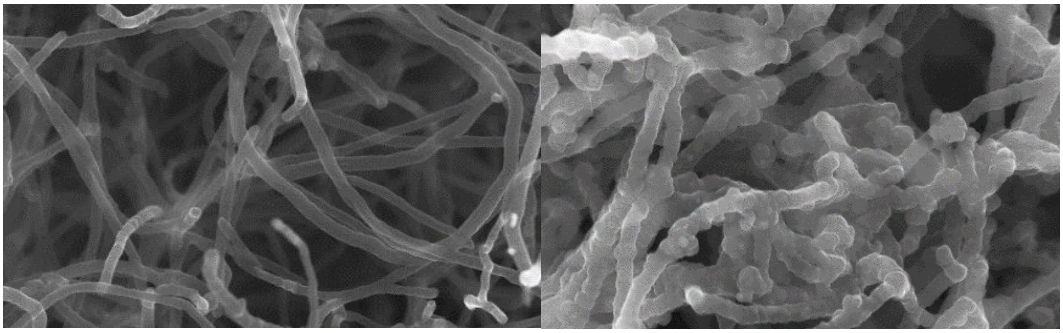


Рис. 1. – СЭМ-изображения углеродных нанотрубок до и после облучения

В работе также рассмотрено влияние облучения ионами аргона различными флюенсами на изменение угла смачиваемости дистиллированной водой, этиленгликолем и циклогексаном поверхности массива коммерческих МУНТ Таунит-МД. Структура облученных МУНТ была исследована с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеноспектрального микроанализа. Увеличение угла смачиваемости для дистиллированной воды находится в прямой зависимости от среднего диаметра МУНТ и концентрации O_2 в образцах, что подтверждается анализом спектров комбинационного рассеяния света, СЭМ-изображениями и рентгеноспектральным микроанализом.

С помощью ионно-пучковых методов модификации возможно контролируемым образом варьировать угол смачиваемости поверхности для создания гидрофобного или гидрофильного к различным видам жидкостей покрытия из МУНТ.

Автор благодарит за помощь в работе заведующего лабораторией Шемухина А.А., научного сотрудника Балакшина Ю.В., научного сотрудника Воробьеву Е.А.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 18-72-00149.

ОСОБЕННОСТИ ВОЗДЕЙСТВИЯ МОЩНЫХ ПОТОКОВ ПЛАЗМЫ И БЫСТРЫХ ИОНОВ ГЕЛИЯ НА МОНОКРИСТАЛЛ КРЕМНИЯ

Морозов Е.В.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, emorozov@imet.ac.ru

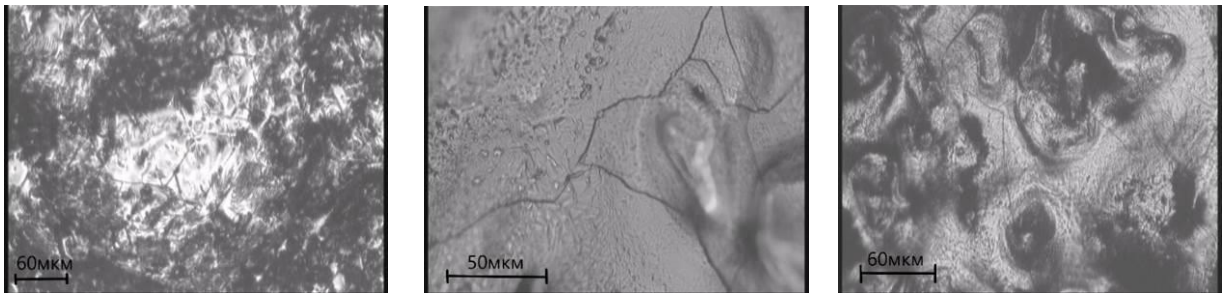
Известно, что кремний является наиболее распространенным материалом, который применяется в приборах электронной техники. Многие из этих приборов работают в условиях длительного воздействия радиационных потоков различной природы. Действие этих потоков на кремний приводит к изменению его структурного состояния и электрофизических свойств. Весьма актуальны исследования радиационной стойкости кремния, а также материалов и изделий на его основе. Целью настоящей работы было исследование повреждаемости пластины монокристаллического кремния, выращенного в направлении [111], мощными импульсными потоками ионов гелия и гелиевой плазмы, создаваемыми в установке плазменный фокус (ПФ) «Вихрь». Энергозапас батареи конденсаторов при проведении экспериментов составлял E~ 3,4 кДж, разность потенциалов U между анодом и катодом – до 15 кВ, емкость батареи C = 30 мкФ. В качестве рабочего газа использовался гелий.

Было проведено 4 серии экспериментов по комбинированному облучению Si мишени импульсными потоками ионов гелия и гелиевой плазмой с возрастанием числа импульсных разрядов N в каждой серии (N = 5, 10, 45 и 50) и варьированием энергоемкости C батареи и расстояния L от образца-мишени до анода установки. Параметры облучения Si пластины представлены в Таблице 1. Пластина взвешивалась до и после каждой серии экспериментов для определения изменения ее массы и оценки средней толщины удаленного *ПС* за один импульсный разряд.

Табл. 1. – Параметры облучения кремниевой пластины потоками ионов гелия и гелиевой плазмы

Номер серии облучения	Плотность мощности излучения q, Вт/см^2	Число импульсных разрядов N	Расстояние от Si пласт. до анода L, см	Длительность импульсного воздействия τ, нс	
				Ионы	Плазма
1	10^6-10^7	5	8	50	100
2	10^7-10^8	10	8		
3	10^8 -10^9	45	8		
4	10^{10}-10^{11}	50	3	20	50

После первой серии экспериментов при минимальных значениях плотности потока энергии q≈10^6-10^7 Вт/см^2 (облучения пятью импульсами *ИГ* и *ГП*) в центральной зоне Si пластины не происходило оплавления поверхности по всей площади облучения, но появились характерные повреждения (рис. 1а, 1б), в виде протяженных линейно расположенных дефектов, которые связаны, на наш взгляд, с интенсивным радиационно-термическим распылением материала в зонах вблизи мелких царапин на исходной поверхности, образовавшихся при механической обработке Si пластины до ее облучения. Следы плавления *ПС* - волнообразный рельеф поверхности, «морщины» в форме ряби - наблюдались только в отдельных локальных участках рассматриваемой зоны облучения (рис. 1в).



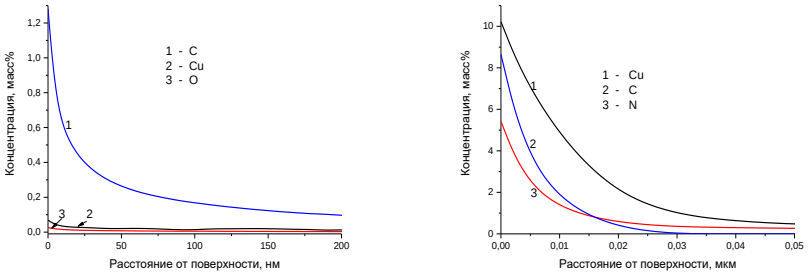
а. б. в.

Рис.1. – Микрофотографии участков Si пластины, облученной потоками *ИГ* и *ГП* при разных значениях плотности мощности: а - $q \approx 10^7$-10^8 Вт /см^2, N = 10; б - $q \approx 10^8$ - 10^9 Вт /см^2, N=45; в - q≈10^{10}- 10^{11} Вт /см^2, N = 50.

Последующие серии из 10, 45 и 50 импульсных разрядов сопровождались расплавлением *ПС,* включая более тугоплавкий оксид кремния, причем по мере возрастания значений q степень оплавления поверхности увеличивалась. Во всех случаях имело место полное расплавление облученной поверхности образца с образованием волн, наплывов, пузырей и микротрещин (рис. 3). При наиболее высоких значениях плотности потока энергии $q \approx 10^{10}$ - 10^{11} Вт /см^2 на ее поверхности появлялись кратеры (см. рис. 3в). В этом режиме облучения под действием пучка ионов происходит нагрев мишени, расплавление и испарение *ПС*, образование плазмы из испаренного вещества и генерация в ударной волны (УВ). В соответствии с результатами численного моделирования, величина амплитуды давления УВ после окончания действия ионного пучка с плотностью потока энергии 10 ГВт/см^2 в зоне *ПС* составляет 3,7 ГПа. По мере распространения вглубь мишени происходит ослабление давления УВ и при выходе на тыльную сторону мишени величина давления уменьшается примерно вдвое.

Обнаружено значительное увеличение удельного сопротивления ρ кремния в облучённом образце. Если до облучения удельное сопротивление составляло ρ = 2,2±0,1 Ом·см, то после двух последних серий воздействия на материал потоков *ИГ* и *ГП* (см. табл. 1), на облученной стороне величина ρ = 3,5±0,3 Ом·см, на необлученной «задней стенке» пластины ρ = 2,8±0,3 Ом·см (в качестве погрешности даны среднеквадратичные отклонения). Наблюдаемое возрастание сопротивления связано с отмеченной выше генерацией дефектов: в зоне облучения *ПС,* главным образом, при имплантации ионов гелия и воздействии термических напряжений и УВ; в зоне необлученной тыльной стороны – под действием УВ.

Методом атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) тлеющего разряда построены распределения концентрации элементов по глубине очень тонких *ПС* (~ десятки нанометров) непосредственно вблизи поверхности Si пластины до и после облучения. Измерения сделаны после второй серии облучения пластины (табл. 1). Результаты приведены на рис. 2.



а б

Рис.2. – Распределение элементов по глубине образца кремния пластины в исходном состоянии (а) и после облучения потоками ионов гелия и гелиевой плазмы при $q \approx 10^7$ -10^8 Вт/см^2, в центре зоны облучения (б)

Видно, что в исходном состоянии в кремнии в качестве примеси присутствовал углерод, концентрация которого у поверхности (~ 1 масс%) была в несколько раз выше, чем в объеме, а содержание меди и кислорода составляло менее 0,1 %. Небольшое содержание кислорода на поверхности монокристалла Si указывает на очень тонкий слой собственного оксида SiO_2, который, как отмечалось выше, в мягком режиме облучения оставался в твердом состоянии и деформировался с образованием дисперсной «ряби» при локальном плавлении под ним кремния.

Автор благодарит Пименова В.Н., Грибкова В.А. и Масляева С.А. за помощь в проведении экспериментов и анализе результатов.

Работа выполнена по государственному заданию № 075-00746-19-00.

ОСОБЕННОСТИ ПРОВОДЯЩИХ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОРТОФОСФАТОВ $Na_3M_2(PO_4)_3$, ГДЕ M = Sc, Cr

Ногай А.А.

Республика Казахстан, Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева

Введение

Актуальность данной работы связана с тем, что некоторые вещества с ромбоэдрическими кристаллическими каркасами из семейства NASICON обладают практически ценными свойствами и уже применяются, как конструкционные материалы в источниках тока [1]. Характерной особенностью фосфатов $Na_3Sc_2(PO_4)_3$ и $Na_3Cr_2(PO_4)_3$ являются, то что они являются изотруктурными аналогами, относятся к семейству NASICON, обладают высокой ионной проводимостью в высокотемпературных β -, γ -фазах. Однако, до сих нет общего представления о динамике ионов в кристаллической решетке $Na_3M_2(PO_4)_3$, где M = Sc, Cr, хотя известны отдельные проводящие свойства $Na_3Sc_2(PO_4)_3$. Результаты по изучению проводящих и диэлектрических свойств для $Na_3Cr_2(PO_4)_3$ изложены авторами работ [2].

Целью работы является установление взаимосвязи между диэлектрическим и суперионными состояниями в фосфатах $Na_3M_2(PO_4)_3$, где M = Sc, Cr со структурными изменениями, происходящих при полиморфных фазовых превращениях образцов.

Методика эксперимента

Получение поликристаллов $Na_3Sc_2(PO_4)_3$ было осуществлено твердофазным синтезом по керамической технологии (из шихты: $3Na_2CO_3 + 2Sc_2O_3 + 6NH_4H_2PO_4$, взятых в стехиометрических соотношениях) путем двухстадийного обжига. Первый отжиг проводили при 870 К, а второй при 970 К с дополнительными гомогенизирующими перетираниями. Время отжига образцов на каждой стадии твердофазного синтеза составляло 8 часов.

Синтез монокристаллов $Na_3Cr_2(PO_4)_3$ был осуществлен методом спонтанной кристаллизации из расплава (состав шихты: $3Na_2CO_3 + 2Cr_2O_3 + 6NH_4H_2PO_4$) путем охлаждения со скоростью 15.0 grad/min.

Фазовая принадлежность и структурные параметры синтезированных образцов $Na_3M_2(PO_4)_3$, где M = Sc, Cr были исследованы рентгенографическими методами порошка на дифрактометре ДРОН - 3 (CuK_α - излучение).

Нелинейно-оптические свойства фосфатов натрия-скандия и натрия-хрома определялись методом генерации второй оптической гармоники (ГВГ) от неодимового лазерного излучения.

Определение проводящих и диэлектрических свойств проводили на монокристалле $Na_3Cr_2(PO_4)_3$ и на хорошо спеченных поликристаллических образцах $Na_3Sc_2(PO_4)_3$ методом импедансной спектроскопии с помощью импедансметра ВМ - 507 в интервале температур 295 – 573 К и в диапазоне частот 5 – 5 10^5 Hz. Диэлектрические характеристики образцов измеряли на приборе РИПСЭ-М при сверхвысоких частотах 2 и 3 ГГц. Для создания электродов на образцы наносили палладий, которые рассматривались как идеально блокирующие электроды.

Результаты и обсуждения

Синтезированные поликристаллы $Na_3Sc_2(PO_4)_3$ имели белую окраску, представляли собой таблетки диаметром 15 mm и толщиной 1 mm, а монокристаллы $Na_3Cr_2(PO_4)_3$ были прозрачны в видимом диапазоне, имели зеленую окраску, проявляли весьма слабо выраженную спайность, имели вид прямоугольных призм с размерами до 4 × 2 × 2 mm.

Рентгенографическими измерениями были установлены однофазность приготовленных образцов.

В настоящей работе было установлено, что поликристаллы α - фазы $Na_3Sc_2(PO_4)_3$ при комнатной температуре имеют параметры элементарной ячейкой: a = 16.090 Å, b = 9.076 Å, c = 8.956 Å, $\gamma = 126.95^0$, что близко к структурным данным, представленным в работе [8].

Также рентгенографическими измерениями было установлено, что кристаллы $Na_3Cr_2(PO_4)_3$ характеризуются моноклинной элементарной ячейкой с пр. гр. $P2_1/n$ и параметрами: a = 21.18 (4) Å, b = 8.65 (1) Å, c = 30.56 (8) Å, γ = 90.5 (1) Å.

Проведение теста на нецентросимметричность поликристалла α - $Na_3Sc_2(PO_4)_3$ (с помощью лазерного излучения) при T = 293 К позволило выявить наличие достаточно заметного сигнала ГВГ, интенсивность которого составила $I_{2\omega}/I_{2\omega}$ SiO_2 = 15. С повышением температуры зарегистрировано уменьшение интенсивности сигнала ГВГ до нуля при T= 349 К, указывающего на фазовый переход $\alpha \rightarrow \beta$.

Однако при исследовании кристалла α - $Na_3Cr_2(PO_4)_3$ было установлено отсутствие сигнала ГВГ, что указывает на центросимметричность структуры этого образца.

С помощью импедансного метода нами были измерены ионные проводимости монокристалла α - $Na_3Cr_2(PO_4)_3$ и кристаллитов (зерен) поликристалла $Na_3Sc_2(PO_4)_3$, поскольку данная методика позволяет выделить ионную проводимость кристаллитов от проводимости межзеренных прослоек поликристаллов.

Для фосфата натрия-скандия можно выделить три линейных участка, соответствующих трем полиморфным модификациям: α-, β-, γ- $Na_3Sc_2(PO_4)_3$.

В случае фосфата натрия-хрома видны четыре участка на зависимости $\sigma T(T)$, соответствующие четырем полиморфным модификациям: α-, α'-, β-, γ-$Na_3Cr_2(PO_4)_3$. По характеру изменения температурной зависимости ионной проводимости оба образца близки друг другу, однако проводимость фосфата натрия-скандия существенно выше, у фосфата натрия-хрома во всем исследуемом температурном интервале.

В ходе исследования температурной зависимости проводимости образцов $Na_3M_2(PO_4)_3$, где M = Sc, Cr была установлена достаточно точная воспроизводимость результатов измерений. Температурные зависимости электропроводности образцов можно описать соотношением Нернста-Эйнштейна.

Установлено, что низкотемпературные фазы α - и α' - $Na_3Cr_2(PO_4)_3$ и α - $Na_3Sc_2(PO_4)_3$ являются диэлектрическими, т.к. характеризуются низкими значениями проводимости и высокими значениями энергии активации, а высокотемпературные β- и γ- фазы этих образцов обладают высокими значениями проводимости и низкими значениями энергии активации.

Для выявления влияния внешнего электрического поля и температуры на диэлектрические и проводящие фазы исследуемых образцов нами были изучены их диэлектрические свойства в интервале температур от 293 - 573 К.

Измерения $\varepsilon(T)$) выполнены на сверхвысоких частотах, для исключения влияния «медленных процессов» на поляризационные процессы в образцах. В частности, изучены температурные зависимости $\varepsilon(T)$ для поликристаллического образца $Na_3Sc_2(PO_4)_3$ на частоте измерительного поля 2 ГГц, а для монокристалла $Na_3Cr_2(PO_4)_3$ на частоте 3 МГц.

Следует отметить, что на температурных зависимостях $\varepsilon(T)$ образцов четко выделяются аномалии, соответствующие областям фазовых переходов $T_{\alpha\rightarrow\beta}$ = 339 К для $Na_3Sc_2(PO_4)_3$ и $T_{\alpha\rightarrow\alpha'}$ = 348 К для $Na_3Cr_2(PO_4)_3$.

В ходе исследования диэлектрических свойств образов установлено, что тепловые релаксационные процессы проявляется на частотных зависимостях тангенсов углов диэлектрических потерь (tg$\delta(\omega)$ β-$Na_3Sc_2(PO_4)_3$ и α'-$Na_3Cr_2(PO_4)_3$.

На основе температурных зависимостей $\sigma T(T)$, $\varepsilon(T)$ образцов установлены типы фазовых переходов для $Na_3Sc_2(PO_4)_3$ ($\alpha \rightarrow \beta$) и $Na_3Cr_2(PO_4)_3$ (α → α', α'→ β).

Структура α-$Na_3Sc_2(PO_4)_3$ обладает упорядочением сегнетоэлектрического типа, а фазовый переход $\alpha \rightarrow \beta$ может быть отнесен к несобственному сегнетоэлектрическому переходу, а дипольное упорядочение в α-$Na_3Cr_2(PO_4)_3$ соответствует антисегнетоэлектрическому типу. При фазовых переходах $\alpha \rightarrow \beta$, $\beta \rightarrow \gamma$ в $Na_3Sc_2(PO_4)_3$ и $\alpha \rightarrow \alpha'$ $\alpha \rightarrow \beta$, $\beta \rightarrow \gamma$ в $Na_3Cr_2(PO_4)_3$ происходят акты последовательного повышения симметрии кристалла и ионной проводимости.

Установлена природа тепловой релаксационной поляризации в β-$Na_3Sc_2(PO_4)_3$ и α'-$Na_3Cr_2(PO_4)_3$

Установлено, что образцы γ – $Na_3M_2(PO_4)_3$, где M= Sc, Cr являются суперионными проводниками, вследствие высоких ионно-проводящих свойств и полной симметризации кристаллического каркаса.

Предложены кристаллохимические модели, поясняющие явления дипольного упорядочения и ионной проводимости в $Na_3M_2(PO_4)_3$, где M= Sc, Cr.

Выражаю благодарность за помощь в работе зарубежному научному консультанту д.ф-м.н. Стефановичу С.Ю. и моему научному руководителю к.ф-м.н. Солиходже Ж.М.

Список литературы:

1. L. Vijayan, R. Cheruku, G. Govindaraj, S. Rajagopan. Mater. Chem. Phys. **130**, 862 (2011).
2. А.С. Ногай, С.Ю. Стефанович, А.А. Буш, Д.Е. Ускенбаев, А.А. Ногай, ФТТ, **60**, 25 (2018)

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СМАЧИВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ МАРКИ МПГ-7 С РАЗНОЙ СТЕПЕНЬЮ ОБРАБОТКИ

Овчинникова М.С.

Россия, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» e-mail.: ovchmaria@mail.ru

Силицированный графит (siliconized graphite) представляет собой композиционный материал, состоящий из карбида кремния, углерода и кремния. Слой карбида кремния обычно составляет 0,5 –

2,0 мм. Также в данном слое распределены определенное количество графита и свободного кремния. В качестве нового инженерного материала силицированный графит показывает комплементарность между углеродным графитом и карбидом кремния. Он обладает не только хорошей электро- и теплопроводностью и термостойкостью, но также высокой твердостью, стойкостью к окислению, химической стойкостью. Карбид кремния особенно подходит при применении в условиях тяжелых нагрузок, высокой температуры. Поэтому кремниевые графитовые материалы все чаще используются в химической, металлургической, аэрокосмической и атомной отраслях.

Наиболее перспективным направлением является исследование оптимальных параметров процесса смачивания графитовых материалов с целью улучшения их характеристик для практического применения.

В работе исследовалась степень смачивания кремния на различных типах графитовых материалов в зависимости от степени обработки, чтобы получить более совершенный вариант процесса смачивания для применения в производстве. В исследовании проводили эксперименты по смачиванию кремнием МПГ-7 графитированого и не графитированого. Образец кремния размещали в реакционной камере установки высоковакуумной печи и выдерживали под давлением и нагревом до температуры плавления кремния. В результате работы изучены методы работы с высоковакуумной системой в процессе смачивания углеродных материалов кремнием, рассчитаны геометрические параметры (радиус, высота и краевые углы) капли кремния после экспериментов, построены зависимости временного изменения краевого угла, радиуса и работы адгезии. Также проведен анализ зоны межфазного контактного взаимодействия кремния с углеродным материалом МПГ-7 на сканирующем электронном микроскопе с исследованием топографии и элементного состава полученных образцов.

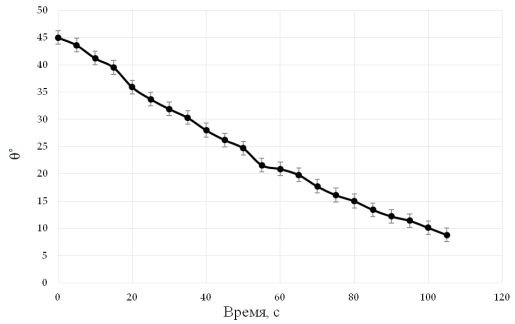


Рис. 1 – Зависимость изменения угла смачивания от времени для МПГ-7 графитированного

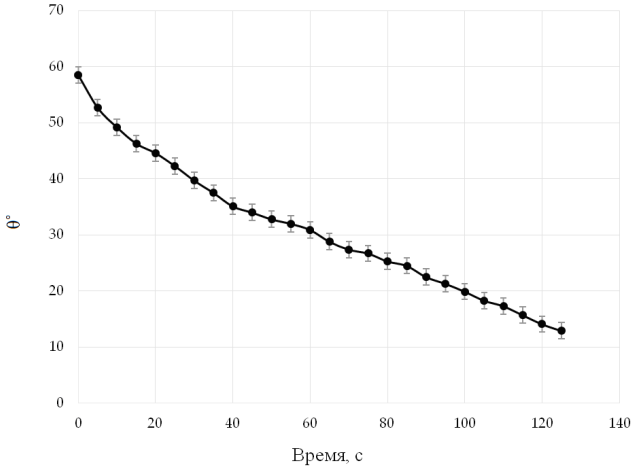
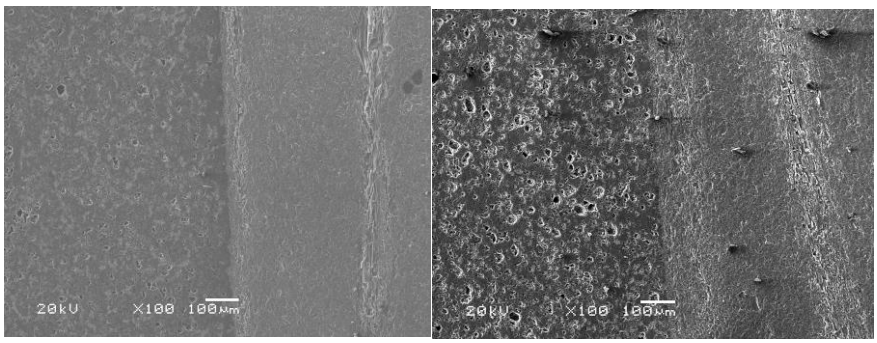


Рис. 2 – Зависимость изменения угла смачивания от времени для МПГ-7 не графитированного



а б

Рис. 3 – Фотография структуры образцов МПГ-7 с расплавом кремния:
а) графитированного; б) не графитированного

По итогам работы сделаны выводы о том, что смачивание на поверхности МПГ-7 графитированного проходит лучше, чем на поверхности МПГ-7 не графитированного. Данное явление связано с кристаллической структурой данных образцов. В результате дополнительной обработки МПГ-7 кристаллическая структура графитированного образца становится совершеннее по сравнению с не графитированным. Таким образом, с ростом степени совершенства кристаллической структуры краевой угол смачивания уменьшается, а радиус растекания капли увеличивается.

Выражение благодарности: Полушин Н.И., Бубненков И.А.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ КАРБИДА ЦИРКОНИЯ И КАРБИДА ГАФНИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ИХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ИСПАРЕНИЯ

Петухов С.В.

Россия, Объединенный институт высоких температур РАН, petuhov.sergey@bk.ru

Керамика, композиционные материалы и покрытия из карбида циркония и карбида гафния представляют интерес для применения при высоких температурах из-за их высокой температуры плавления, стабильности твердой фазы, хороших механических свойств. Однако поведение этих соединений при высоких температурах в настоящее время изучено слабо[1]. Одной из основных трудностей в изучении карбидов при высоких температурах является получение карбидов с заданным составом. Наличие неоднородностей в образце, а также примесей кислорода или азота не позволяет точно определить соотношение углерода и металла в образце, что может быть существенным, например, в построении фазовых диаграмм карбидов. Целью данной работы было развитие методики самораспространяющегося высокотемпературного синтеза для получения однородных и высокочистых образцов карбида циркония и карбида гафния, используемых для исследования высокотемпературного плавления и испарения этих карбидов[1, 2].

В ходе работы были получены образцы карбидов с составами, лежащими в области гомогенности**.** Исходные порошки карбидов приготавливались путем самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из порошков металлов и ацетиленовой сажи. Данный метод, по сравнению с другими (например, получение карбидов по методу карботермического восстановления) позволяет получать образцы карбидов с пониженным содержанием кислорода. Синтезированные порошки измельчались в планетарной мельнице, после чего происходила отмывка соляной кислотой железа из измельченного порошка. После этого из полученных порошков карбидов прессовались заготовки, которые затем спекались в высокотемпературной печи при 2200°С в среде аргона. Далее, используя нагрев лазерным импульсом (около 500 мс) в инертной атмосфере, часть образца была переплавлена для получения слоя плотного карбида толщиной несколько сотен микрон. Содержание углерода в полученных образцах и областях переплава определялось методом «динамической вспышки», кислород и азот определялись методом восстановительного плавления. Количество фаз и параметры решётки обнаруженных фаз определялись рентгенофазовым анализом. Показано, что исходные спеченные образцы, а также области переплава содержат одну фазу карбида.

Выражаю благодарность за плодотворное обсуждение результатов работы научному руководителю Шейндлину Михаилу Александровичу.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-38-00837 «Исследование испарения карбидов гафния и тантала при температурах выше точки плавления».

Список литературы:
1. Sheindlin M., et. al. Recent Advances in the study of high-emperature behavior of non-stoichiometric TaCx, HfCx and ZrCx carbides in the domain of their congruent melting point// Adv. Appl. Ceram. – 2018.-T.117. – c.48-55
2. Фролов А.М., Петухов С.В., Фаляхов Т.М., Шейндлин М.А. Масс-спектрометрический анализ лазерно-индуцированного испарения карбида тантала до 4900 К //Вестник ОИВТ РАН. – 2018. – Т.1.-С.43-46

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ $Na_2Mo_2O_7$ и $Na_2W_2O_7$

Рахманова М.И.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, rakhmanova_m@mail.ru

Широкое использование сцинтилляционных материалов в науке и технике стимулирует и обостряет конкуренцию ростовых групп в мире по поиску новых материалов, отвечающих современным требованиям. В последнее время активно изучается возможность использования кристаллов вольфраматов и молибдатов в качестве сцинтилляционных материалов [1-3] благодаря их химической, термической и радиационной стойкости и хорошей технологичности.

В настоящей работе представлены результаты исследования температурно-индуцированных изменений фотолюминесценции монокристаллов вольфраматов и молибдатов общей формулы $Na_2M_2O_7$ (M = Mo, W), выращенных низкоградиентным методом Чохральского, в интервале температур 77–300K.

В качестве объектов для этой работы были выбраны кристаллы $Na_2Mo_2O_7$ и $Na_2W_2O_7$, прежде всего благодаря ранее полученным результатам исследований их люминесцентных и сцинтилляционных свойств. Постоянная времени затухания кристаллов вольфрамата и молибдата, перспективных в качестве сцинтилляторов, существенно изменяется с температурой. Использование материалов для бесконтактной термометрии времени жизни люминесценции основано на возможности регистрации интенсивной люминесцентной реакции в интересующем диапазоне температур, поэтому необходимо знание температурной зависимости спектров люминесценции. Установлено, что люминесцентные свойства исследуемых материалов демонстрируют значительную температурную зависимость. Кристаллы $Na_2W_2O_7$ имеют зеленое свечение (рис. 1), а кристаллы $Na_2Mo_2O_7$ - красное свечение (рис. 2).

Спектры фотолюминесценции кристаллов $Na_2Mo_2O_7$ и $Na_2W_2O_7$ при возбуждении выше энергии запрещенной зоны имеют асимметричную форму, что объясняется наличием двух типов сцинтилляционных центров. Коротковолновая полоса излучения связана с затуханием излучения самозахваченных экситонов. Длинноволновая люминесценция обусловлена излучением экситонов, захваченных дефектными центрами, например, кислородом или катионной вакансией.

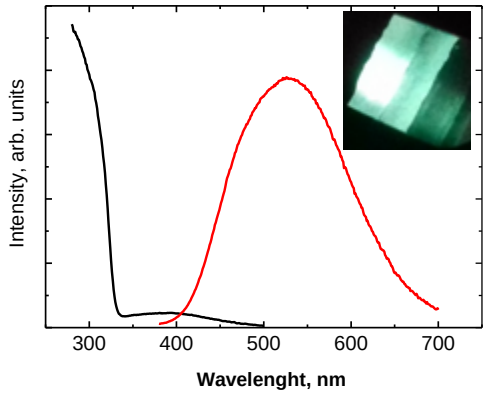


Рис. 1. – Спектр возбуждения и фотолюминесценции кристалла $Na_2W_2O_7$ (λ_{em} = 540nm; λ_{ex}=310nm; T=77K).

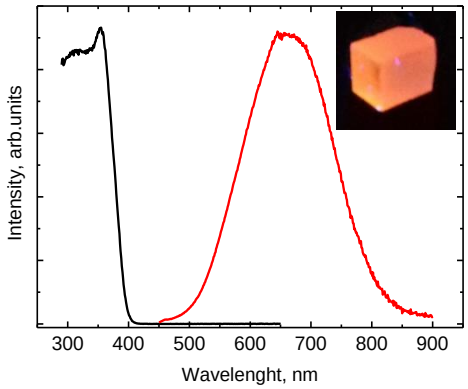


Рис. 2. – Спектр возбуждения и фотолюминесценции кристалла $Na_2Mo_2O_7$ (λ_{em} = 650nm; λ_{ex}=350nm; T=77K).

Координаты цветовой эмиссии цвета кристаллов $Na_2W_2O_7$ и $Na_2Mo_2O_7$ рассчитаны по спектрам излучения и показаны на диаграмме цветности (CIE1931) (рис. 3). Координаты цветности CIE для $Na_2Mo_2O_7$ при возбуждении длиной волны 350 нм (x = 0,583, y = 0,411) и для $Na_2W_2O_7$ при возбуждении длиной волны 310 нм (x = 0,300, y = 0,434). Исходя из этих данных, мы можем предположить перспективу использования $Na_2Mo_2O_7$ в качестве красного источника света для белого светодиода и $Na_2W_2O_7$ в качестве зеленого. Но необходимо рассчитать коррелированную цветовую температуру и чистоту цвета. Коррелированная цветовая температура рассчитывается по формуле МакКэми и равна 1672K для $Na_2Mo_2O_7$ и 6460K для $Na_2W_2O_7$. Формула для расчета чистоты цвета представлена в [4]. Чистота цвета для $Na_2Mo_2O_7$ составляет 95%, а для $Na_2W_2O_7$ - 27%. Таким образом, коррелированная цветовая температура для Na_2Mo_2O7 составляет 1672K, а чистота цвета - 95%, таким образом, этот материал может использоваться в тепло-белых светодиодах в качестве источника красного свечения.

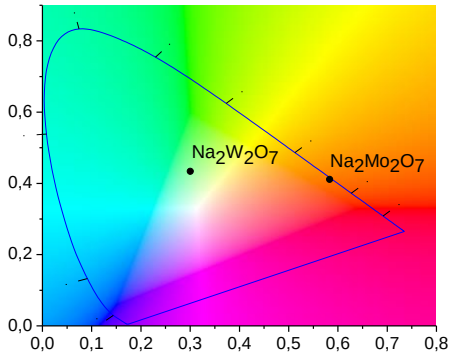


Рис. 3. – Диаграмма цветности CIE 1931 для $Na_2W_2O_7$ при возбуждении длиной волны 310 нм и $Na_2Mo_2O_7$ при возбуждении длиной волны 350 нм.

На рис. 4 приведена температурная зависимость постоянной времени затухания люминесценции в кристаллах $Na_2Mo_2O_7$ и $Na_2W_2O_7$ для диапазона температур 77-300 К, измеренная при возбуждении фотонами с длинами волн 350 нм и 310 нм соответственно. Такие энергии возбуждения гарантируют, что в основном собственное излучение возбуждается. Для обоих кристаллов константа затухания люминесценции увеличивается с понижением температуры.

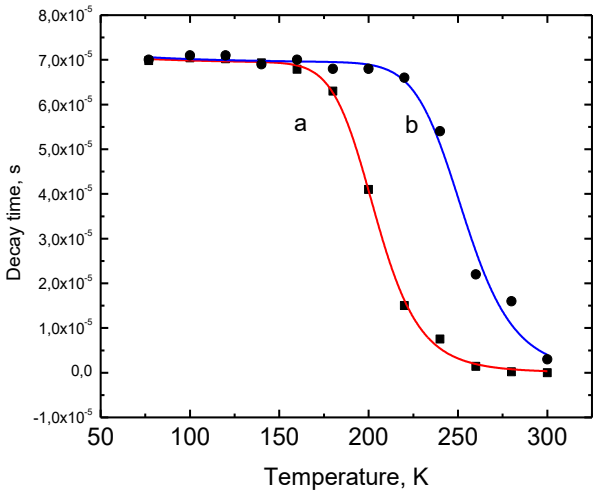


Рис. 4. – Температурная зависимость времен жизни люминесценции для кристаллов $Na_2Mo_2O_7$ (a) и $Na_2W_2O_7$ (b). Сплошными линиями показаны моделированные зависимости экспериментальных данных.

Автор благодарит к.х.н. Шлегеля В.Н. за предоставление образцов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-32-00024_мол_а «Влияние собственных дефектов и примесных ионов переходных металлов на свойства оксидных кристаллов перспективных для использования в качестве лазерных и сцинтилляционных материалов».

Список литературы:
1. Kapusta M., Balcerzyk M., Moszynski M., Pawelke J. // Nucl. Instr. And Meth. – 1999. – A421. – P. 610-613.
2. Zhu. R. // Inorganic Scintillators and Their Applications. Proc. of the Intern. Conference “SCIN 97”. – Shanghai, China, –1997. – P.73.
3. Xue L., Wang Y., Lv P., Chen D., Lin Z., Liang J., Huang F., Xie Z. // Cryst. Growth Design. – 2009. – 9. – P. 914 – 920.
4. E.F. Schubert, 2nd edn. Cambridge University Press, New York (2006)

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ Pb_2MoO_5 и Pb_2WO_5, ПЕРСПЕКТИВНЫХ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ПРАКТИЧЕСКИХ ПРИЛОЖЕНИЯХ

Рядун А.А.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, ryadunalexey@mail.ru

Востребованность оксидных монокристаллов в различных областях их практического применения стимулирует поиск новых материалов, отвечающих современным требованиям. В последнее время активно изучается возможность использования кристаллов вольфраматов и молибдатов в качестве сцинтилляционных материалов [1, 2] благодаря их химической, термической и радиационной стойкости и хорошей технологичности. Другими перспективными областями применения данных кристаллов является бесконтактная термометрия и LED технологии.

В настоящей работе низкоградиентный метод Чохральского был использован для получения кристаллов Pb_2MoO_5 и Pb_2WO_5. Изучены их фотолюминесцентные свойства при ультрафиолетовом возбуждении, а именно температурные зависимости времени распада, спектров возбуждения и эмиссии. Кристаллы Pb_2MoO_5 демонстрируют интенсивные спектры излучения в зеленом диапазоне при возбуждении 350нм и в желто-красном диапазоне при возбуждении 325нм. Кристаллы Pb_2WO_5 проявляют зеленовато-синюю люминесценцию при возбуждении 400нм и зелено-желтую люминесценцию при возбуждении 340нм. Спектры фотолюминесценции для обоих кристаллов показывают коротковолновое плечо в фиолетовой области спектра около 400-420нм. Этим фиолетовым компонентом фотолюминесценции для кристаллов свинца приписывают переходы триплетных состояний $^1T_{1,2}$ групп MoO_4^{2-} и WO_4^{2-} соответственно.

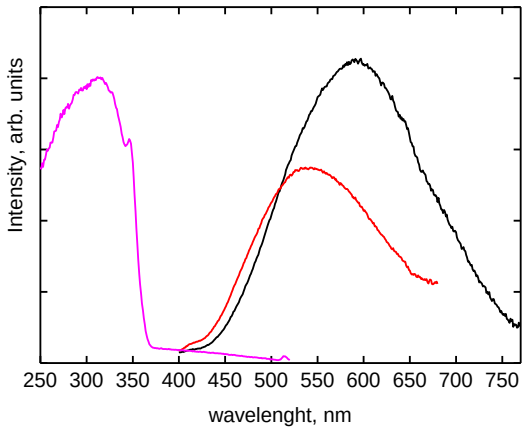


Рис. 1. – Спектры возбуждения люминесценции и фотолюминесценции кристалла Pb_2MoO_5; T=77K

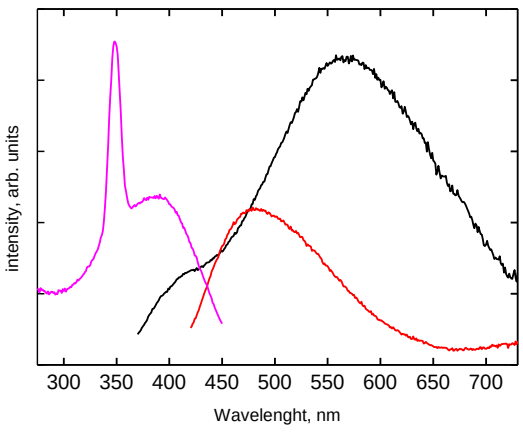


Рис. 2. – Спектры возбуждения люминесценции и фотолюминесценции кристалла Pb_2WO_5; T=77K

Также в работе были рассчитаны коррелированные цветовые температуры и чистота цвета для обоих кристаллов при различных возбуждениях, и сделан вывод, что эти кристаллы не очень хороши для использования в теплых белых светодиодах и других твердотельных системах освещения. Чистота цвета для Pb_2WO_5 при возбуждении 340нм составляет 45% и при возбуждении 400нм составляет 30%, а для Pb_2MoO_5 при возбуждении 325нм составляет 74% и при возбуждении 350нм составляет 51%. Чем ближе к 100% чистоты цвета монохроматических источников света, тем лучше образец. В нашем случае кристалл Pb_2MoO_5 имеет наилучшую чистоту цвета при возбуждении 325нм. Но, к сожалению, этого недостаточно, чтобы сказать о перспективности этого материала в практических применениях. Необходимо рассчитать коррелированную цветовую температуру по формуле МакКэми. Коррелированная цветовая температура равна 4085K при возбуждении 340нм и 10576K при возбуждении 400нм для Pb_2WO_5 и 3255K при возбуждении 325нм и 4583K при возбуждении 350нм для Pb_2MoO_5. Таким образом, коррелированные цветовые температуры для исследуемых кристаллов слишком высоки, чтобы использовать их в тепло-белых светодиодах и других полупроводниковых системах освещения.

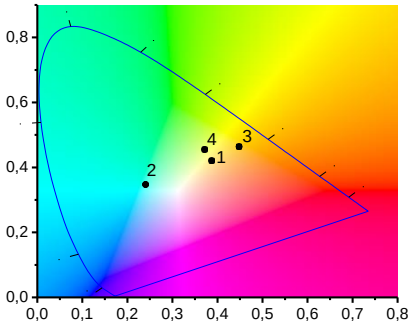


Рис. 3. – Диаграмма цветности CIE 1931 для кристалла Pb_2WO_5 при возбуждении 340нм (1) и 400нм (2) и для кристалла Pb_2MoO_5 при возбуждении 325нм (3) и 350нм (4).

Температурная зависимость постоянной времени затухания позволила рассчитать чувствительность для приложений бесконтактной термометрии. Используя выражение (1) были описаны температурные зависимости времен жизни фотолюминесценции исследуемых кристаллов.

$$\frac{1}{\tau} = \frac{k_1 + k_2 \exp(-D/kT)}{1 + \exp(-D/kT)} + Kexp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right) \quad (1)$$

Далее нами были охарактеризованы исследуемые материалы с точки зрения бесконтактных датчиков температуры. Используя подход, описанный в статье [4], мы можем рассчитать модуль удельной чувствительности $\alpha = |(\Delta\tau / \Delta T)\ \tau^{-1}|$ который является важнейшим параметром для характеристики датчика температуры. Исследуемые кристаллы показали хорошую удельную чувствительность в широком интервале температур тем самым позволили предположить их перспективность для использования в качестве материалов бесконтактных сенсоров температуры.

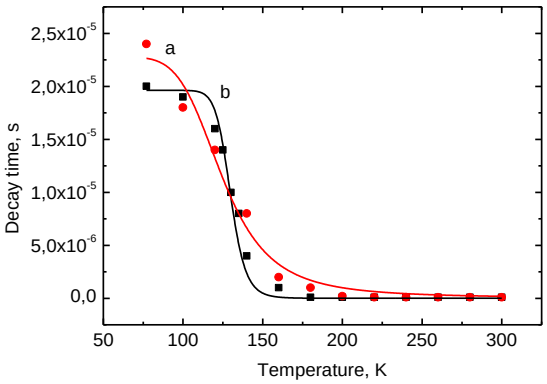


Рис.4. – Температурная зависимость времен жизни люминесценции для кристаллов Pb_2MoO_5 (a) и Pb_2WO_5 (b). Сплошными линиями показаны моделированные зависимости экспериментальных данных, используя выражение (1).

Автор выражает благодарность за помощь в проведении работ и обсуждении полученных результатов д.ф.-м.н., г.н.с. ИНХ СО РАН Надолинному В.А. и м.н.с. Григорьевой В.Д. за предоставленные образцы.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-32-00024_мол_а «Влияние собственных дефектов и примесных ионов переходных металлов на свойства оксидных кристаллов перспективных для использования в качестве лазерных и сцинтилляционных материалов».

Список литературы:

1. Kapusta M., Balcerzyk M., Moszynski M., Pawelke J. // Nucl. Instr. And Meth. – 1999. – A421. – P. 610-613.

2. Zhu. R. // Inorganic Scintillators and Their Applications. Proc. of the Intern. Conference “SCIN 97”. – Shanghai, China, –1997. – P. 73.

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Sr_{1-x}Pr_xFeO_{3-\Delta}$

Савельева О.А.

Россия, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, olka_saveleva@mail.ru

Легированные перовскитоподобные твердые растворы состава $A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_yO_{3-\delta}$ (где A – лантаноид, частично замещенный щелочноземельным металлом A’, а B и B’- атомы 3d-металла) являются перспективными материалами для применения в качестве электродов высоко- и среднетемпературных топливных элементов, кислородных мембран, газовых сенсоров или катализаторов [1-3]. Изучение сложных оксидов на основе феррита стронция $Sr_{1-x}Lnr_xFeO_{3-\delta}$ актуально в наше время, так как спектр их применения широк, а имеющиеся данные об их свойствах разрозненны и мало систематизированы.

Поэтому целью данной работы является определение области гомогенности и кристаллической структуры сложных оксидов общей формулой $Sr_{1-x}Pr_xFeO_{3-\delta}$.

Синтез был проведен по глицерин-нитратной технологии на воздухе, с промежуточными перетираниями в течение 120 часов. Заключительный отжиг осуществляли при 1100°C с последующей закалкой на комнатную температуру. Фазовый состав полученных оксидов контролировали рентгенографически. Определение параметров элементарных ячеек осуществляли с использование программы «CelRef 4.0», уточнение – методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программе «FullProf 2008».

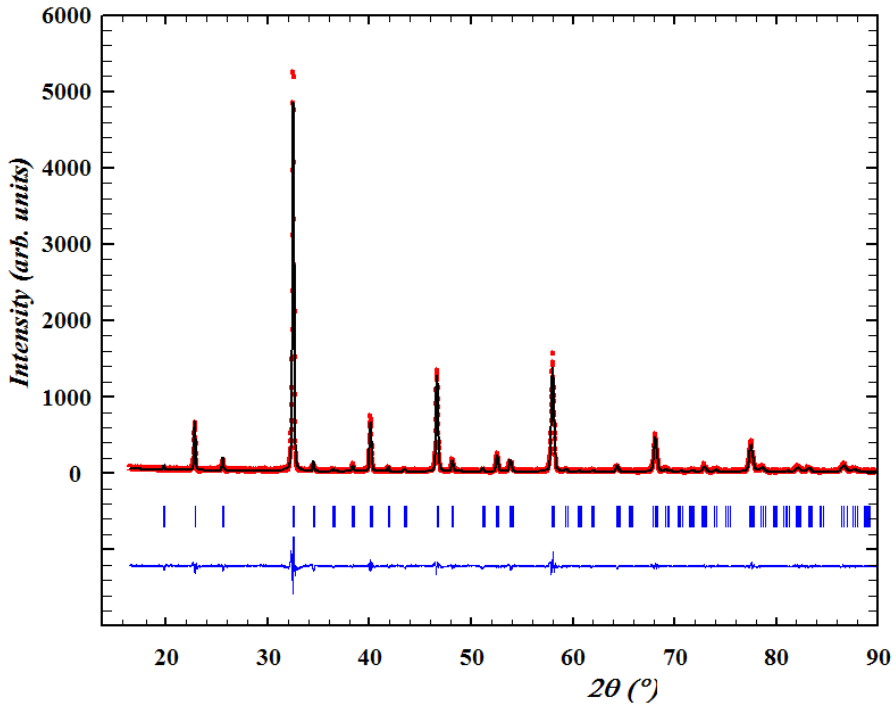


Рис. 1. – Рентгенограмма $Sr_{0.2}Pr_{0.8}FeO_{3-\delta}$, обработанная по методу Ритвелда

Согласно данным РФА твердые растворы $Sr_{1-x}Pr_xFeO_{3-\delta}$ существуют в двух интервалах составов: при $0.05 \le x \le 0.40$ и $0.6 \le x \le 1.0$. Кристаллическая структура незамещенного феррита стронция $SrFeO_{3-\delta}$ удовлетворительно описывается в тетрагональной ячейке (пр. гр. I*4/mmm*), а твердых растворов на его основе $Sr_{1-x}Pr_xFeO_{3-\delta}$ ($0.05 \le x \le 0.40$) - в кубической (пр. гр. P*m3m*). Рентгенограммы образцов $Sr_{1-x}Pr_xFeO_{3-\delta}$, обогащенных празеодимом ($0.6 \le x \le 1.0$), подобно недопированному $PrFeO_{3-\delta}$, были обработаны в рамках орторомбической ячейки (пр. гр. P*bnm*). По данным РФА образцы $Sr_{1-x}Pr_xFeO_{3-\delta}$ с $0.40 \le x \le 0.60$ являются многофазными и в равновесии содержат граничные твердые растворы составов $Sr_{0.6}Pr_{0.4}FeO_{3-\delta}$ и $Sr_{0.4}Pr_{0.6}FeO_{3-\delta}$. Из рентгенографических данных рассчитаны параметры элементарной ячейки всех однофазных оксидов.

Показано, что увеличение содержания празеодима в $Sr_{1-x}Pr_xFeO_{3-\delta}$ приводит к увеличению параметров и объема элементарной ячейки.

Автор выражает благодарность научным руководителям работы, аспиранту ИЕНиМ УрФУ Хвостовой Л.В. и к.х.н., доценту ИЕНиМ УрФУ Волковой Н.Е.

Список литературы:

1. Aksenova T. V., Vakhromeeva A. E. et al., Journal of Solid State Chemistry, 251, 70-78 (2017).
2. Ren Ya., Kungas R. et al., Solid State Ionics, 212, 47-54 (2012).
3. Piao J., Sun K. et al., Journal of Power Sources, 172, 633-640 (2007).

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЧИСТОГО ОКСИДА ЛЮТЕЦИЯ ДЛЯ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СЦИНТИЛЛЯТОРОВ НА ОСНОВЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Самиева Д.А.
Россия, АО «Гиредмет», dinara-samieva@mail.ru

Сегодня позитронная эмиссионная томография ПЭТ (PET- positron emission tomography) – наиболее информативный метод в медицине для диагностики патологий и заболеваний. Главной частью ПЭТ является детектирующее устройство на основе кристаллов-сцинтилляторов. Самыми перспективными считаются кристаллы - оксиортосиликаты лютеция (LSO или ЛСО). Для получения LSO кристаллов требуется оксид лютеция высокой степени чистоты (99,999 %). Поскольку лютеций входит в группу редкоземельных элементов (РЗЭ), обладающих близкими свойствами, получить его индивидуальный оксид высокой степени чистоты сложная задача. В технологии РЗЭ получение индивидуальных оксидов обеспечивается за счет применения методов жидкостной экстракции и ионного обмена, при этом экстракционные методы являются более производительными и считаются менее трудоемкими. Поэтому в настоящей работе было уделено внимание поиску доступной эффективной экстракционной системы, позволяющей решить поставленную задачу - получение высокочистого оксида лютеция. В качестве сырья использовали концентрат лютеция, содержащий примеси РЗЭ.

В последние годы в исследованиях и технологиях редкоземельных элементов все большее применение находят ионные жидкости в качестве экстрагентов РЗЭ, к несомненным преимуществам которых относится очень низкое давление пара, что уменьшает риски загрязнения воздуха и возникновения пожара, и позволяет отнести такие технологии к зеленым. [1]. Для успешного использования ионных жидкостных систем в процессах редкоземельного разделения такие системы должны быть экономичными, простыми, давать высокие коэффициенты разделения, обладать низкой токсичностью. Согласно литературе [2-3], данным критериям соответствует технический экстрагент Aliquat 336 (TOMAX), представляющий собой ионную жидкость с катионами четвертичного аммониевого основания (ЧАО) и легко заменяемыми анионами хлора. Дополнительным преимуществом Aliquat 336 является то, что его синтез организован в России.

В исследованиях применяли экстрагент в хлоридной форме - Aliquat 336 (TOMAX), и роданидной - Aliquat 336 (TOMAP). Поиск эффективной системы для очистки лютеция от сопутсвующих РЗЭ проведен на хлоридно-роданидных растворах, поскольку экспериментально установлено, что извлечение Lu в них осуществляется лучшее (рис.1, кривая (1)).

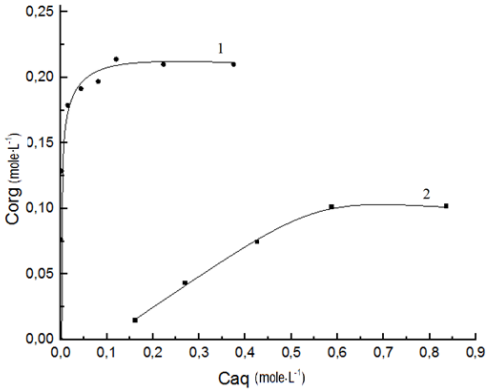


Рис. 1 - Изотермы экстракции лютеция в системах: (1) 1 моль/л Aliquat 336 (TOMAP) - $LuCl_3$ – NH_4NCS - H_2O; (2) 1 моль/л T Aliquat 336 (TOMAX) - $LuCl_3$ - H_2O

В ходе исследований был экспериментально определен состав экстрагируемого комплекса лютеция. Сделан вывод, что совместно с ионом лютеция в органическую фазу переходят три роданид-иона водной фазы, в состав экстрагируемого комплекса входят три молекулы экстрагента в роданидной форме, и предложена следующая схема экстракции лютеция Aliquat 336 (TOMAP):

$Lu^{3+}_{вод} + 3NCS^-_{вод} + 3[RR'_3N]^+NCS^-_{орг} = \{(R_3R'N)_3^+ \cdot [Lu(NCS)_6]^{3-}\}_{орг}$.

Для установления поведения сопутствующих редкоземельных металлов в процессе экстракции лютеция из раствора его концентрата, изучена зависимость коэффициентов распределения (D) редкоземельных элементов от их порядкового номера. Установлено, что для лантаноидов легкой подгруппы (La-Nd) и средней (Sm-Tb) коэффициенты распределения не велики и не превышают 1. Существенные различия в коэффициентах распределения определены для тяжелых РЗМ (D_{Er}=3.17, D_{Tm}=9.61, D_{Yb}=34.16, D_{Lu}=83.26. Иттрий в изученных условиях смещается в область средней подгруппы РЗЭ, значение его коэффициента распределения находится в интервале между Sm-Tb.

По полученным коэффициентам распределения были рассчитаны факторы разделения (β) РЗЭ (таблица 1). Средний фактор разделения соседних элементов тяжелой подгруппы РЗЭ составляет 2,77, а соседнего с лютецием $\beta_{Lu/Yb} \sim 2{,}4$. В технологии редкоземельных элементов полученные β считаются достаточно высокими для их эффективного разделения.

Табл. 1 - Факторы разделения РЗЭ при экстракции 1 моль/л

2 \ 1	Y	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
Lu	171.20	1408.87	871.99	515.44	249.97	191.40	183.23	107.91	72.63	54.18	26.27	8.66	2.44

На основании полученных данных разработаны режимы и рассчитан экстракционный каскад по разделению Lu/Ln(Yb) с получением 99,999 % Lu_2O_3 (по сумме РЗМ). Расчетные данные проверены экспериментально – организован экстракционный каскад в делительных воронках, состоящий из экстракционной, промывной и реэкстракционной частей (рис. 2).



Рис. 2 – Экстракционный каскад, смоделированный в делительных воронках

После выхода каскада на равновесие были собраны растворы реэкстракта, из которых выделили оксалаты, прокалили и сдали их на анализ в ЦКП АО «Гиредмет». Чистота полученного Lu_2O_3 соответствовала заявленной 99,999% (по сумме РЗМ).

На основании выполненных исследований сделан вывод о возможности применения разработанной экстракционной технологии с использованием Aliquat 336 (TOMAP) для получения оксида лютеция с качественными характеристиками достаточными для применения в синтезе кристаллов - оксиортосиликатов лютеция.

Работа выполнена в рамках Соглашения 14.579.21.0138 с Минобрнауки России, уникальный идентификатор проекта RFMEFI57916X0138

Автор выражает благодарность научному руководителю к.т.н. Юрасовой О.В. за помощь при подготовке данных материалов.

Список литературы:

1. Y. Liu, J. Chen and D.Li, “Application and Perspective of Ionic Liquids on Rare Earths Green Separation”, Sep. Sci. Technol., 47 (2) 223-232 (2012).
2. Baba Y, Kubota F, Kamiya N et al (2011) Recent advances in extraction and separation of rare-earth metals using ionic liquids. J Chem Eng Jpn 44(10):679–685.
3. Larsson K. Separation of rare earths by split-anion extraction / Larsson K., Binnemans K. // Hydrometallurgy. – 2015. – P. 206-214.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАЛЛАДИЯ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕРИЙ-МАРГАНЕЦ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ В РЕАКЦИИ КОНВЕРСИИ МЕТАНА

Семенов А.Ф.

Россия, Москва, Российский химико-технологический университет им Д.И. Менделеева

e-mail: artem_cemenov2012@mail.ru

В настоящее время большое внимание уделяется очистке газовых выбросов автотранспорта и промышленных предприятий от токсичных газов. Одним из неблагоприятных компонентов отходящих газов являются всевозможные углеводороды. Отрицательное воздействие углеводородов в первую очередь сказывается на сердечно-сосудистой системе человека. Помимо токсикологических действий, содержащийся в углеводородах метан, приводит к появлению парникового эффекта. Наиболее перспективными катализаторами в области экологического катализа являются нанесенный церий-марганец оксидные системы, поскольку они обладают высокой стабильность и каталитической активностью во многих окислительных процессах.

Синтез сложных оксидных систем $Ce_{0.8}Mn_{0.15}Cu_{0.05}O_2$ и $Ce_{0.8}Mn_{0.1}Bi_{0.1}O_2$ вели методом соосаждения водных растворов солей каталитически активного компонента и носителя водным раствором гидрокарбоната аммония. Осаждение вели при комнатной температуре в течение 60 мин. при постоянном перемешивании. Далее осадки фильтровали, промывали от нитрат-ионов, сушили при 100 °С в течение 20 часов и прокаливали при 550 °С в течение 2-х часов. Нанесение палладия осуществляли методом пропитки с упариванием раствора. В качества прекурсора использовали ацетилацетонат палладия, предварительно растворенный в этаноле. Нанесение вели при 75 °С до полного испарения этанола и высыхания порошка, далее системы прокаливали при 200 °С в течение 2-х часов.

Исследование текстурных характеристик синтезированных образцов проводили методом низкотемпературной адсорбции азота. Показано, что все катализаторы обладают мезопористой структурой, о чем свидетельствует наличие капиллярно-конденсационной петли гистерезиса на изотермах адсорбции.

Конверсия метана была исследована проточным методом на газовом хроматографе CHROM-5. Исследования показали, что нанесение палладия на системы $Ce_{0.8}Mn_{0.15}Cu_{0.05}O_2$ и $Ce_{0.8}Mn_{0.1}Bi_{0.1}O_2$ значительно улучшает их каталитические свойства. Это связано с тем, что частицы палладия образуют активные оксидные соединения (PdO_x, $Pd_xCe_{1-x}O_2$), а также внедрением палладия в кристаллическую структуру носителя с образованием твердых растворов.

В ходе проведения морфологических исследований образцов $PdO/Ce_{0.8}Mn_{0.15}Cu_{0.05}O_2$ и $PdO/Ce_{0.8}Mn_{0.1}Bi_{0.1}O_2$ методом сканирующей электронной микроскопии было показано, что структура катализаторов представляет собой агрегаты в виде незакономерных сростков кристаллов. При

увеличении видно, что сростки состоят из игл и столбиков различного размера, которые формируют пористую текстуру образцов.

Таким образом, было установлено, что палладий нанесенные сложные церий-марганец оксидные системы проявляют высокую активность в реакции глубокой конверсии метана, что связано с уникальными каталитическими свойствами палладия.

Выражаю благодарность к.х.н., доценту РХТУ им. Д.И. Менделеева Либерман Е.Ю.

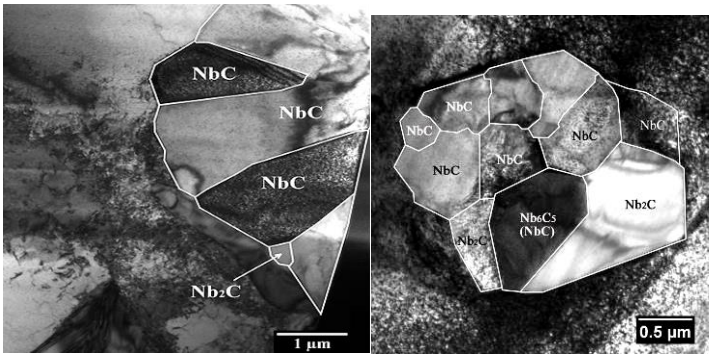
МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ КОГЕРЕНТНЫХ И НЕКОГЕРЕНТНЫХ ГРАНИЦ ДВОЙНИКОВ В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦАХ КАРБИДА НИОБИЯ В ЖАРОПРОЧНОМ HP40NbTi СПЛАВЕ

Симич-Лафицкий Н.Д.

Россия, МГТУ им. Н.Э.Баумана, fiksor@mail.ru

В работе выполнен анализ механизма образования частиц карбида ниобия, состоящих из нескольких кристаллитов, неоднородных по содержанию углерода, при кристаллизации литого сплава HP40NbTi на основе развиваемого в работах [1-2] геометрического подхода к описанию структурных превращений.

Частицы карбида ниобия представляют собой поликристаллические образования (рис.1). Большинство из них соответствуют карбиду NbC с кубической решеткой. Однако часть кристаллов имеет орторомбическую кристаллическую модификацию, соответствующую карбиду Nb_2C (рис. 1а).



а б

Рис. 1. – Светлопольное изображение, полученное на электронном микроскопе, кластера карбида ниобия в литом сплаве с идентифицированными фазами: а – в работе [3]; б – в настоящей работе.

На легкость перехода между разными модификациями карбида ниобия указывает современная диаграмма состояния Nb-C [4], показывающая существование нескольких модификаций общего состава Nb_mC_n в пределах широкой области гомогенности кубического карбида NbC_y. Легкий переход между модификациями предполагает образование большого числа плоских дефектов типа дефектов упаковки в ГЦК-модификации.

В монографии [5] в качестве одного из механизмов образования нестехиометрических фаз в окислах Ti, V, Nb, Mo считается т.н. кристаллографический сдвиг, когда вдоль некоторых плоскостей кислородные октаэдры связаны между собой общими гранями, тогда как бездефектная структура данного окисла характеризуется объединением октаэдров по вершинам и ребрам. Мы предполагаем, что и нестехиометрия карбида ниобия, включающая разные полиморфные модификации карбида, может объясняться присутствием таких дефектных плоскостей типа дефектов упаковки.

Существенным элементом строения кристаллической частицы на рис. 1 являются также границы между кристаллами, составляющими частицу карбида. Наряду с очевидными когерентными (двойниковыми) границами по плотноупакованной плоскости, имеется значительная протяженность некогерентных границ между кристаллами разных модификаций. Строение некогерентных границ двойника в общем случае неизвестно. Атомная конфигурация вдоль кромки (края) дефекта упаковки может быть обусловлена механизмом его образования, т.е. механизмом перехода между ГЦК- и ГП-упаковками. Однако, этот механизм неизвестен.

Переход между ГЦК- и ГП-упаковками обычно описывают указанием направления сдвига атомов только в самой плотноупакованной плоскости, однако, что происходит в соседних плоскостях, остается

вне описания. Ниже будет представлена геометрическая атомистическая модель перехода ГЦК-ГП. В комбинации с моделью атомной конфигурации вдоль края дефекта упаковки эту модель можно будет рассматривать в качестве модели образования дефекта упаковки.

На рис. 2 показано замыкание границы двойника {111} тригональной трехшапочной призмой, которая своим ребром между двумя шапочками встраивается в углубление между двумя октаэдрами с общим ребром, образующими дефектный слой двойника.

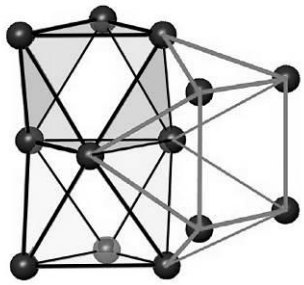


Рис.2. - Два октаэдра, объединенные по грани образуют край плоскости двойника, полиэдр Бернала Z9 замыкает дефектную область.

На рис. 3 показано пространственное ограничение всей плоскости двойника. Ограниченный участок, в частном случае, имеет форму треугольника. Вдоль каждого сегмента треугольного дефектного участка располагается стопка тригональных призм с полуоктаэдрическими шапочками. За пределами этой треугольной конструкции мы должны расположить бездефектный кристалл с ГЦК-структурой. Углы, где сходятся два ряда тригональных призм, замыкаются гексагональными бипирамидами (рис. 3).



Рис.3. - Предполагаемая структура границы двойкина ГЦК по плоскости (111).

Таким образом, мы увидели, что вероятной системой полиэдров, замыкающей ограниченную плоскость двойникования, является ряд тригональных призм.

На рис. 4 показано выполнение перехода ГЦК-ГП в 11-атомном кластере. Переброска зеленого ребра ГЦК-структуры (рис. 4а) преобразует 7-вершинный комплекс октаэдр+тетраэдр в пентагональную бипирамиду (рис. 4б). Переброска оранжевого ребра пентагональной бипирамиды трансформирует ее обратно в 7-вершинный комплекс октаэдр+тетраэдр (рис. 4в), но теперь два октаэдра в этом 11-вершинном кластере объединены по общей грани, т.е. конечный 11-атомный кластер совпадает с фрагментом ГП-упаковки.

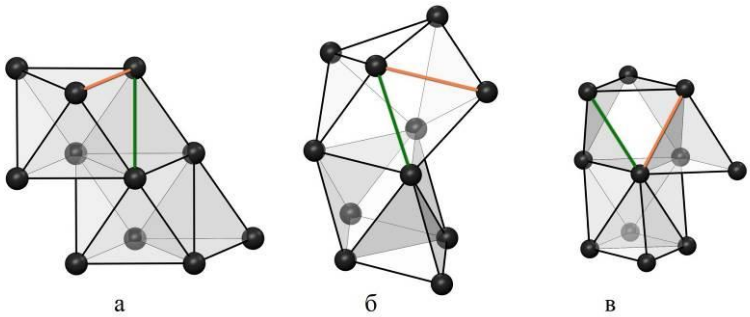


Рис.4. - Механизм перехода ГЦК-ГПУ.

Список литературы:
1. S.Yu. Kondrat’ev, V.S. Kraposhin, G.P. Anastasiadi, A.L. Talis, Experimental observation and crystallographic description of M_7C_3 carbide transformation in Fe–Cr–Ni–C HP type alloy, Acta Mater. 100 (2015) 275–281.
2. V.S. Kraposhin, A.L. Talis, E.D. Demina, A.I. Zaitsev, Crystal Geometry Mechanism of Intergrowth of Spinel and Manganese Sulfide into a Complex Nonmetallic Inclusion, Met. Sci. Heat Treat. 57 (7-8) (2015) 371-378.
3. S.Yu. Kondrat'ev, E.V. Sviatysheva, G.P. Anastasiadi, S.N. Petrov, Fragmented structure of niobium carbide particles in as-cast modified HP alloys, Acta Mater. 127 (2017) 267-276.
4. А.И. Гусев/Превращения беспорядок-порядок и фазовые равновесия в сильно нестехиометрических соединениях//Успехи физических наук, 2000, Т.170,№1, С.3- 40.
5. R. Collongues: La Non-Stoechiométrie, Masson et Cle, Éditeurs, Paris 1971; рус. перев. Р.Коллонг: Нестехиометрия, М. Мир, 1974, 288 с.

ФОРМИРОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АМОРФНО-НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СПЛАВА ИМПУЛЬСНОЙ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКОЙ

Симонов Ю.В.
Россия, ФГАОУ ВО НИТУ «МИСиС», MAK.101@yandex.ru

В настоящее время актуальна проблема формирования требуемых эксплуатационных свойств у различного рода материалов. Металлические сплавы с аморфно-нанокристаллической структурой, получаемые посредством контролируемого изотермического печного отжига, характеризуются неоптимальным набором механических свойств. В частности, они обладают высокой твёрдостью, но при этом достаточно хрупкие. Для создания практической методики обработки аморфно-нанокристаллических материалов необходимо выявить физические механизмы повышения их пластичности. Важно, чтобы это приводило к оптимизации различных свойств материала в целом (необходим контроль за возможными изменениями других свойств). В данной работе показано влияние процессов селективной лазерной обработки аморфно-нанокристаллического материала на изменение его пластических характеристик.

Материалом для исследования является аморфно-нанокристаллический сплав 82К3ХСР на основе кобальта в виде тонкой ленты толщиной около 30 мкм, нанесённой на композитную подложку [1]. Наличие в микроструктуре кристаллической фазы достигнуто термическим отжигом исходно аморфного металлического сплава 82К3ХСР при постоянной температуре 1003 К в течение 10 минут. В качестве одного из возможных физических механизмов формирования требуемого набора механических свойств данного материала была выбрана селективная лазерная обработка. Она предполагает воздействие на поверхность образца серий лазерных импульсов длительностью в несколько десятков наносекунд (в нашем случае 15-20 нсек). В работе были реализованы три основных режима лазерной обработки. В первом случае использовали однократное облучение участка материала. При этом формировалась округлая область с оплавленной поверхностью. Во втором случае округлую зону облучения формировали серией лазерных импульсов с частотой следования 50 Гц. В третьем случае получали облучённую вытянутую зону. Для её формирования предметный столик с расположенным на нём образцом перемещали с постоянной скоростью, а частоту импульсов варьировали от 5 до 50 Гц.

Дальнейшее определение и контроль значений микротвёрдости и вязкости микроразрушения в обработанных и необработанных участках поверхности были осуществлены с использованием микротвердомера марки ПМТ-3М и пирамидки Виккерса в качестве индентора. Соответственно микротвёрдость оценивалась по диагоналям отпечатков при равных нагрузках, а вязкость микроразрушения благодаря статистическому анализу характерных микрокартин разрушения. Подробно методика выявления вязкости микроразрушения описана в патенте [2].

Согласно результатам проведённых механических испытаний микротвёрдость образца в пределах зоны лазерной обработки существенно менялась. Её величина зависит от ряда факторов. Так, при нагрузке 1,96 Н она составляет от 10 до 13 ГПа в зависимости от режима лазерной обработки, диаметра зоны облучения и расстояния от границы зоны облучения (в данном случае не рассматривается граница оплавленной области). Для второго и третьего режима обработки по мере удаления от центра к границам зоны облучения микротвёрдость повышается. Величина микротвёрдости необработанной поверхности образца сопоставима со значением микротвёрдости в центральных участках обработки (в случае первого режима облучения). Путём анализа микрокартин разрушения установлено, что на необработанной поверхности при нагрузке 3,92 Н инициируются кольцевые и радиальные трещины. Возможно появление систем трещин из вложенных друг в друга квадратов. В пределах зон облучения, сформированных в соответствии с первым режимом обработки, отмечаются следы пластического деформирования. Разрушение в пределах вытянутой зоны облучения (3-й режим) более существенно и может выходить за пределы зоны обработки. На границах области лазерного оплавления разрушение реализуется в виде одной чётко выраженной трещины в форме спирали. Такая трещина развивается внутрь области оплавления и блокируется в ней. Подобные трещины могут также останавливаться на границе области оплавления. Исключение составляет 3-й режим обработки, в этом случае трещины, инициированные индентором, распространяются вдоль вытянутой зоны оплавления. Особый интерес представляет данная «переходная» зона (около границ оплавления), в которой может наблюдаться торможение разрушения.

Изначально высокая хрупкость подобных аморфно-нанокристаллических металлических материалов объясняется, по-видимому, тем, что в процессе изотермического печного отжига внутри исходного аморфного сплава протекают сложные и во многом необратимые процессы. Такая термическая обработка в конечном итоге приводит к образованию внутри материала значительных «внутренних» механических напряжений и зародышей разрушения. Благодаря совместному влиянию этих факторов и происходит хрупкое разрушение без остаточных деформаций.

Лазерная обработка позволяет значительно снизить имеющиеся механические напряжения и ликвидировать зародыши разрушения. Это достигается за счёт воздействия излучения на возможные «дефектные» участки в микроструктуре сплава: концентраторы напряжений, микротрещины и т. д. В результате удаётся достичь изменения комплекса механических свойств, в том числе повысить пластичность материала. Установлено, что в зависимости от параметров термической обработки сплава (температура отжига, время выдержки, газовая среда и пр.) получающиеся в результате свойства материала будут разными. Как видно, параметры лазерной обработки (длительность импульса, энергия излучения, плотность мощности, частота) также неизбежно оказывают влияние на механические свойства получаемого после обработки материала. Соответственно важное практическое значение приобретает установление оптимального сочетания условий термической и лазерной обработки, при котором возможно добиться наилучшего сочетания свойств в зависимости от конкретных условий использования материала и его начальных характеристик.

Выражение благодарности:

Автор выражает искреннюю признательность за всестороннюю помощь своему научному руководителю д.т.н., проф. кафедры физики НИТУ «МИСиС» Ушакову И.В.

Список литература:

1. Ушаков И. В., Сафронов И. С. Влияние лазерной обработки на микротвёрдость и особенности разрушения тонких лент аморфно-нанокристаллического металлического сплава // Физика и химия обработки материалов. 2013. № 2. С. 11-15.

2. Ушаков И. В., Батомункуев А. Ю. Способ определения коэффициента вязкости микроразрушения тонких плёнок из многокомпонентных аморфно-нанокристаллических металлических сплавов. Патент на изобретение 2561788 С1 РФ, патентообладатель НИТУ «МИСиС». – 2015 г.

ИССЛЕДОВАНИЕ СЛОЖНОГО ОКСИДА СОСТАВА $Y_2Ba_3Fe_{3.3}Co_{1.7}O_{13+\delta}$

Соломахина Е.Е.

Российская Федерация, ФГАОУ ВПО Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, el.sol.11.12.1998@gmail.com

Сложный оксид состава $Y_2Ba_3Fe_{3.3}Co_{1.7}O_{13+\delta}$ относится к классу перовскитоподобных оксидных материалов с общей формулой $Y_2Ba_3Fe_{5-x}Co_xO_{13+\delta}$.

Представители этого класса соединений отличается от типичных оксидов тем, что при замещении происходит упорядоченных 5-слойных структур. В данных соединения ионы РЗЭ и бария располагаются как в несмешивающихся слоях (LnO) и (BaO), так и общих (Ln/BaO) с чередованием слоев в перовскитоподобной структуре (LnO) - (BaO) - (Ln/BaO) - (Ln/BaO) - (BaO) - (LnO), Ln = Nd, Sm, Eu [1-2]. Но в случае, когда Ln = Y происходит увеличение разницы катионов в А-позиции, что делает невыгодным образование смешанных (Y/BaO) слоев [3].

При исследовании сложных оксидов состава $Y_2Ba_3Fe_{5-x}Co_xO_{13+\delta}$ установлено, что при частичном замещении железа на кобальт в интервале составов (x) от 1.7 до 1.8 приводит к образованию твердого раствора с тетрагональной симметрией типа *«$a_p \times a_p \times 3a_p$»*, где a_p – параметр идеального перовскита.

Настоящая работа посвящена оптимизации условий синтеза, изучению кристаллической структуры и свойств состава $Y_2Ba_3Fe_{3.3}Co_{1.7}O_{13+\delta}$.

Для исследования структуры и свойств данного соединения был проведен синтез по глицерин-нитратной технологии. В качестве исходных компонентов использовали оксид иттрия (ИтО-В), карбонат бария, оксалат железа, металлический кобальт. Металлический кобальт был предварительно восстановлен из оксида кобальта в токе водорода при температуре 650ºС. Отжиг проводили при температуре 1100ºС в течение 100 часов с промежуточными перетираниями образца в среде этилового спирта. После последнего отжига образцы закаляли на воздухе. Скорость закалки – 500º/мин.

Фазовый состав образца был определен с помощью метода рентгеновской порошковой дифракции с использованием дифрактометра Shimadzu XRD-7000 в CuKα -излучении (λ=1.5418) и уточнен с помощью методов просвечивающей электронной микроскопии.

Полученные данные были проанализированы в программе «FullProf 2017». Было установлено, что полученный однофазный образец описывается тетрагональной ячейкой типа *«$a_p \times a_p \times 3a_p$* пространственной группы *P4/mmm*. На Рис.1 приведена рентгенограмма образца состава $Y_2Ba_3Fe_{3.3}Co_{1.7}O_{13+\delta}$, обработанная по методу Ритвелда.

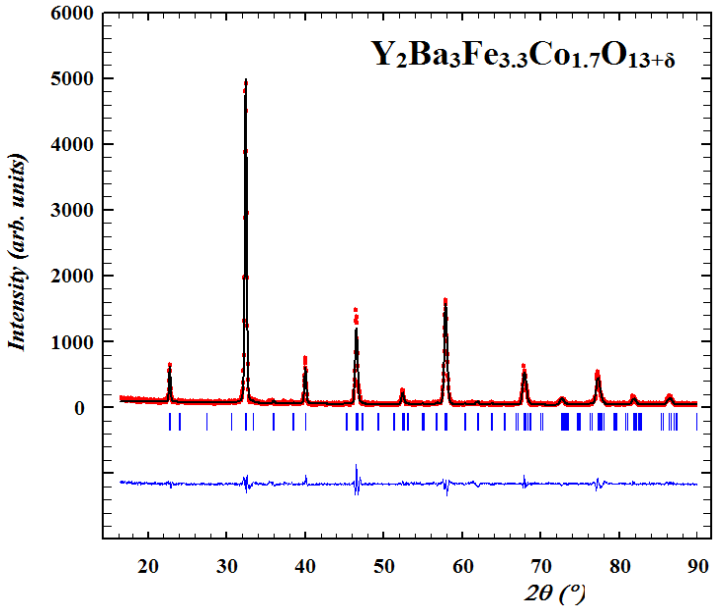


Рис. 1. – Результаты РФА $Y_2Ba_3Fe_{3.3}Co_{1.7}O_{13+\delta}$, обработанные по методу Ритвелда.

Элементарная ячейка исследуемого оксида имеет следующие параметры: a = b = 3.904(1) Å, c = 3.904(1) Å, объем элементарной ячейки равен V = 178.31(1) $(Å)^3$.

Кислородная нестехиометрия была определена с помощью йодометрического титрования и термогравиметрии (ТГ). При методе йодометрического титрования, точку эквивалентности фиксировали потенциометрически с использованием автоматического титратора Аквилон АТП-02. При термогравиметрическом методе определение абсолютной величины кислородного дефицита проводили методом восстановления образцов в токе водорода. Восстановление проводили непосредственно в ТГ установке в двух параллелях до исходных оксидов и металлических компонентов. Содержание кислорода в полученном образце, определенное йодометрическим титрованием и термогравиметрией, равнялось 13.19±0.06 и 13.21±0.01 соответственно.

Измерения относительного расширения керамических брусков с увеличением температуры проводили на дилатометре DIL402 C фирмы Netzsch Gmbh на воздухе в температурном интервале 25–1100°C со скоростью нагрева и охлаждения 5°/мин.

Таким образом, в ходе работы было установлено, при содержании кобальта 1.7 мол.% образуется упорядоченная 3-слойная структура. Следовательно, общую формулу для изучаемых нами «тройных» фаз следует записывать следующим образом $YBa_2Fe_{3-n}Co_nO_{8+w}$, что согласуется с уже имеющимися в литературе данными о «тройных» 123-фазах в которых реализовано частичное замещение кобальта на железо $LnBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$ [4-6] или железа на кобальт $LnBa_2Fe_{3-x}Co_xO_{8+w}$ [7].

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-33-01283 мол_а «Новые оксидные материалы $Y_{2-y}Ba_{3+y}Fe_{5-x}Co_xO_{13\pm d}$: получение, структура и физико-химические свойства».

Выражаю благодарность своим научным руководителям м.н.с. Брюзгиной А.В. и к.х.н., н.с. Урусовой А.С.

Список литературы:

1. Volkova N.E., Lebedev O. I., Gavrilova L. Ya., Turner S., Gauquelin N., Seikh Md. M., Caignaert V., Cherepanov V. A., Raveau B., Tendeloo G. Van. Nanoscale ordering in oxygen deficient quintuple perovskite $Sm_{2-\varepsilon}Ba_{3+\varepsilon}Fe_5O_{15-\delta}$: implication for magnetism and oxygen stoichiometry // Chem. Mater. − 2014. − V. 26. − Iss. 21. − P. 6303-6310.
2. Kundu A.K., Lebedev O.I., Volkova N.E., Seikh Md M., Caignaert V., Cherepanov V.A.and Raveau B. Quintuple perovskites $Ln_2Ba_3Fe_{5-x}Co_xO_{15-\delta}$ (Ln=Sm, Eu): nanoscale ordering and unconventional magnetism. // J. Mat. Chem. − 2015. − V. 3. − Iss. 21. − P. 5398-5405.
3. Lebedev O.I., Turner S., Caignaert V., Cherepanov V.A., Raveau B. Exceptional layered ordering of cobalt and iron in perovskites // Chem. mater. − 2016. − V. 28. − P. 2907-2911.
4. Urusova A.S., Cherepanov V.A., Lebedev O.I., Aksenova T.V., Gavrilova L.Ya., Caignaert V., Raveau B. Tuning oxygen content and distribution by substitution at co site in 112 $YBaCo_2O_{5+\delta}$. impact on transport and thermal expansion properties // J. Mater. Chem. A. − 2014. − V. 2. − Iss. 23. − P. 8823-8832.
5. Cherepanov V.A., Aksenova T.V., Gavrilova L.Ya. and Mikhaleva K.N. Structure, nonstoichiometry and thermal expansion of the $NdBa(Co,Fe)_2O_{5+\delta}$ layered perovskite. // Solid state ionics. − 2011. − V. 188. − N 1. − P. 53-57.
6. Volkova N.E., Gavrilova L.Ya., Cherepanov V.A., Aksenova T.V., Kolotygin V.A., Kharton V.V. Synthesis, crystal structure and properties of $SmBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$ // J. Solid State Chem. − 2013. − V. 204. − P. 219-223.
7. Huang Q. Z., Karen V.L., Santoro A., Kjekshus A., Lindén J., Pietari T., Karen P. Substitution of Co3+ in $YBa_2Fe_3O_8$ //J. Solid State Chem. − 2003. − V. 172. − P. 73-80.

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ С ПРОСТРАНСТВЕННО УПОРЯДОЧЕННОЙ НАНОСТРУКТУРОЙ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА, ЛЕГИРОВАННОГО МЕДЬЮ

Тхант Зин Пью

Россия, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, imopo3ob@gmail.com

Переход к экологически чистым и энергоффективным технологиям фотокаталитической очистки воды от органических загрязнителей базируется на создании новых материалов, обладающих улучшенными и уникальными свойствами. Одним из наиболее перспективных способов улучшения фотокаталитических свойств диоксида титана является допирования его структуры примесями различной природы [1]. Особый интерес для применения в качестве фотокатализаторов представляют пространственно упорядоченные пленки из нанотрубок (НТ) TiO_2, получаемые анодным окислением металлического титана [2-3]. Повышенный интерес к данному материалу обусловлен возможностью регулировать его морфологию в процессе получения и легкостью легирования исходной аморфной

матрицы НТ TiO_2 химическими элементами различной природы, что открывает возможность получения фотокатализатора с управляемыми свойствами и функциями. В связи с этим, формирование основ получения новых перспективных фотокаталитических материалов на основе анодных НТ TiO_2, обладающих необходимыми для практического использования свойствами, является актуальным направлением и очень своевременным для развития отечественной технологии энергоэффективного и экологического назначения.

Цель настоящей работы заключалась в разработке и оптимизации сольвотермального метода управляемого допирования НТ TiO_2 атомами меди.

Процесс получения пленок TiO_2 осуществляли анодированием титана в двухэлектродной ячейке в потенциостатическом режиме при 60 В и температуре 20 °С. Исходным материалом для окисления служили пластинки металлического титана марки ВТ – 1.00 размером 20×20×0,3 мм. Продолжительность анодирования составляла 3 часа. В качестве противоэлектрода использовали платиновую фольгу. Анодирование титана проводили в растворе на основе этиленгликоля, содержащем 4 мас. % воды и 0,5 мас. % фтористого аммония. Допирование НТ TiO_2 осуществляли сольвотермальным методом в этиленгликолевом растворе ацетата меди при температурах от 80 до 200 °С. После образцы отмывали дистиллированной водой от побочных продуктов процесса полиольного восстановления меди, сушили и кристаллизовали при 450 °С в токе воздуха.

Исследования морфологии и состава получаемых пленок из легированных медью НТ TiO_2 (НТ Cu-TiO_2) осуществляли на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JSM-6510 LV («JEOL», Япония), оснащенном рентгенофлуоресцентным анализатором (РФлА) X-MAX («Oxford Instruments», Великобритания), в центре коллективного пользования имени Д.И. Менделеева. Морфологию стенок НТ TiO_2 и их кристаллическое строение исследовали с помощью методов просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе LEO 912 AB Omega («Carl Zeiss», Германия).

В результате проведенных экспериментов построены корреляционные зависимости между параметрами сольвотермального процесса допирования и содержанием меди в полученных образцах НТ TiO_2. Установлено, что с увеличением температуры и продолжительности сольвотермальной обработки НТ TiO_2 наблюдается рост количества меди, интеркалированной в структуру диоксида титана. Так, при повышении температуры допирования от 80 до 160 °С происходит увеличение содержания меди в образцах с 1,43±0,11 до 6,81±0,47 мас.% при продолжительности процесса 1 час. При температурах свыше 160 °С содержание меди в образцах уменьшается, что связано с увеличением скорости протекания побочного процесса полиольного восстановления меди в этиленгликоле. С помощью РФлА определено, что максимальное возможное количество введенной меди в НТ TiO_2 с помощью предлагаемого подхода составляет около 10,32±0,24 мас.%. Вероятно, что для получения композитных образцов с содержанием меди больше 10,32 мас.% необходимо использовать более инертный растворитель по отношению к ионам меди, чем этиленгликоль. Установлено, что изменение продолжительности сольвотермального процесса в интервале 10-180 минут позволяет контролировать содержания меди в НТ TiO_2 в пределах от 0,10 до 10,32 мас.%. При этом с помощью СЭМ продемонстрировано, что условия сольвотермального допирования не оказывают влияния на морфологию получаемых образцов. Результаты исследования СЭМ поверхности полученных пленок Cu-TiO_2 при разных температурах допирования представлены на рис. 1.

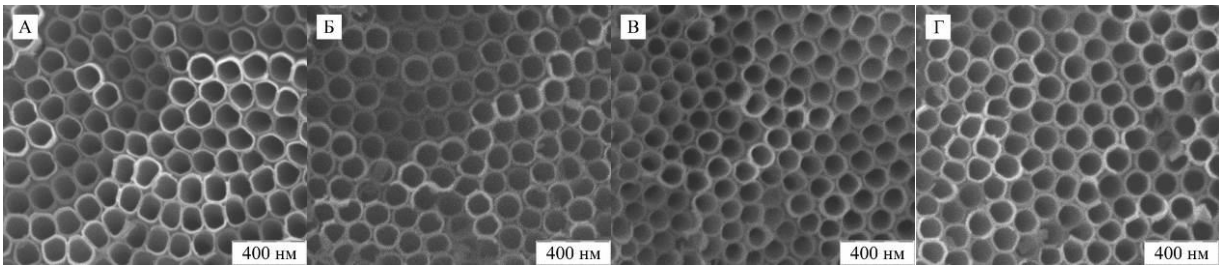


Рис. 1. – Микрофотографии СЭМ поверхности исходных пленок из НТ TiO_2 (а) и допированных медью при разных температурах ((б) – 80 °С, (в) – 140 °С и (г) – 180 °С)

Видно, что сольвотермальный процесс допирования НТ TiO_2 ионами меди не приводит к изменению высокоорганизованной структуры пленок из НТ TiO_2. При анализе скола пленок также не было отмечено каких-либо изменений в морфологии образцов. На рис. 2 представлены микрофотографии ПЭМ образцов НТ TiO_2 и микроэлектронограммы, полученные с данных участков.

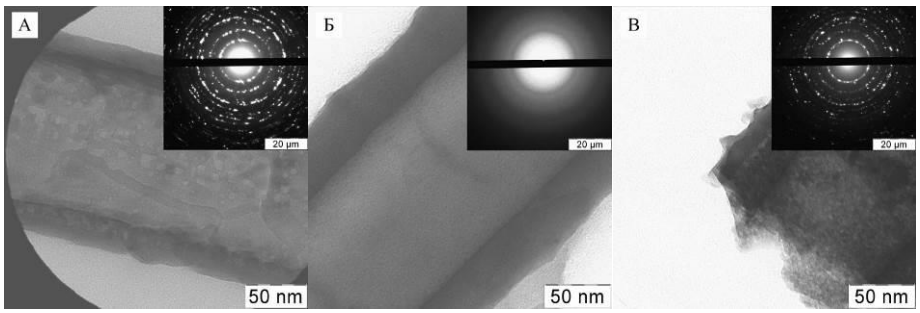


Рис. 2. – Микрофотографии ПЭМ нанотрубок TiO_2 и микроэлектронограммы соответствующих образцов: (а) –НТ TiO_2; (б) – НТ Cu-TiO_2 до термообработки; (в) – НТ Cu-TiO_2 после термообработки

Согласно светлопольным ПЭМ-изображениям, микроструктура образца НТ TiO_2 (рис. 2а) существенно отличается от микроструктуры допированного медью образца НТ Cu-TiO_2 (рис. 2в). Здесь необходимо отметить, что на рис. 2 представлены результаты исследования образца НТ Cu-TiO_2, полученного при температуре допирования 160 °С и продолжительности процесса 1 час. Согласно результатам РФлА содержание меди в данном образце составило 6,81±0,47 мас.%. В отличие от недопированного медью образца НТ TiO_2 структура стенок НТ допированного образца (НТ Cu-TiO_2) является рыхлой и состоит из отдельных кристаллов (рис. 2в). В тоже время, структура стенок образца НТ Cu-TiO_2 до термообработки (рис. 2б) являются абсолютно гладкой и не содержит каких-либо включений, а картина электронной дифракции этого образца содержит диффузные дифракционные кольца, что свидетельствует об аморфном строении материала [5]. Микроэлектронограмма образца НТ Cu-TiO_2 так же, как и образца НТ TiO_2, имеет четко выраженную кольцевую структуру, характерную для тетрагональной структуры анатаза (PDF 01-086-1157). В результате обработки представленных электронограмм установлено, что допирование НТ TiO_2 ионами меди приводит к смещению интерференционных максимуму на микроэлектронограммах, что свидетельствует об изменении параметров элементарной решетки TiO_2. Таким образом, можно заключить, что предлагаемый подход легирования НТ TiO_2 ионами меди позволяет контролировать концентрацию дефектов в их структуре, что открывает возможность управлять функциональными, в том числе фотокаталитическими, свойствами получаемых материалов.

Автор работы выражает благодарность своему научному руководителю Морозову А.Н. за помощь и ценные советы при подготовке данного материала.

Список литературы:
1. Rimeh Daghrir, Patrick Drogui, and Didier Robert. Modified TiO_2 For Environmental Photocatalytic Applications: A Review // Ind. Eng. Chem. Res. 2013. № 52. PP. 3581-3599.
2. Михайличенко А.И., Морозов А.Н. Получение высокоупорядоченных нанотрубчатых пленок из диоксида титана // Перспективные материалы. 2013. № 5. С. 74-78.
3. Михайличенко А. И. Морозов А.Н. Денисенко А.В. Разработка и создание тонкопленочного фотокатализатора из нанотрубок диоксида титана, допированных азотом и фтором // Химическая технология. 2018. Т. 19. №. 6. С. 264-271.

КОЛЛОИДНЫЕ РАСТВОРЫ СЕЛЕНА, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДАМИ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ И УЛЬТРАЗВУКОВОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ

Федотов М.А.
Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, e-mail: mfedotov@imet.ac.ru

Установление антиоксидантных свойств селена в начале 60-х годов XX века позволило рассматривать селен как необходимый микроэлемент для человека, животных и растений, основной функцией которого является защита организма от оксидантного стресса. Известно, что дефицит селена в рационе питания неблагоприятно воздействует на здоровье человека [1]. В России установлена норма потребности селена в 55 мкг/сутки для женщин, 75 мкг/сутки для мужчин [2]. Отмечается, что указанный микроэлемент влияет на урожайность, потребительское качество и длительность хранения

растительного сырья, в частности, овощных культур [3]. Микроэлемент повышает скорость фотосинтеза растений и обладает ростостимулирующим эффектом. Он также регулирует водный статус растений в условиях засухи.

Для обеспечения физиологических потребностей человека перспективно использование элементарного (нульвалентного) селена в наноразмерном состоянии [4]. При переходе в наноразмерное состояние изменяется ряд фундаментальных характеристик вещества. В состав профилактических форм, как правило, входят коллоидные растворы биологически активных веществ. Для приготовления таких растворов применяют метод лазерной абляции [5] – перспективный технологический процесс, позволяющий строго контролировать образование наноразмерных частиц. Использование метода ультразвукового диспергирования является альтернативным методом получения наночастиц металлов с использованием воды как экологически чистого растворителя [6].

В качестве мишени в работе использовали элементарный селен марки ОСЧ (ГОСТ 5.1489-72). Для приготовления коллоидных растворов селена применяли твердотельный лазер с кристаллом иттрий-алюминиевого граната, легированного неодимом с длиной волны излучения 1064 нм, энергией в импульсе 2,50 Дж при длительности импульса 12 нс. Частота следования импульсов 1 Гц. Источником ультразвука служил ультразвуковой гомогенизатор UP200S (Hielscher, Германия) с рабочей частотой 24 кГц и мощностью 200 Вт.

Полученные коллоидные растворы селена были опробованы в качестве индуктора устойчивости томатов к галловой нематоде. Замачивание семян растений в растворах с различной концентрацией селена приводило к стимулированию энергии прорастания семян и снижению количества галлов на корнях растений в 1,5 раза по сравнению с контролем. Исследования показали, что наноразмерный селен действует на стимуляцию ростовых процессов растений томата, снижает зараженность растений нематодами и оказывает ингибирующее влияние на морфо-физиологические показатели нематод.

Автор выражает благодарность д.т.н. Фолманису Г.Э. за помощь в проведении экспериментов и обсуждении результатов работы.

Список литературы:

1. Фолманис Г.Э., Федотов М.А., Голубкина Н.А., Солдатенко А.В. Синтез и характеристики наночастиц селена, предназначенных для обогащения проростков редиса // Российские нанотехнологии. – 2018. – Т. 13, № 9-10. С. – 65-69.
2. Методические рекомендации 2.3.1.2432-08. Нормы физиологических потребностей в энергии и пищевых веществах для различных групп населения Российской Федерации от 19 февраля 2016 (40 с).
3. Puccinelli M., Malorgio F., Pezzarossa B. Selenium enrichment of horticultural crops // Molecules. – 2017. – V. 22. – No. 6. pp. 933-951.
4. Голубкина Н.А., Папазян Т.Т. Селен в питании: растения, животные, человек. М.: Печатный город. – 2006. – 250 с.
5. Казилин Е.Е., Ролдугин В.И., Фолманис Г.Э., Коваленко Л.В., Федотов М.А., Волченкова В.А., Тананев И.Г. Влияние лазерного облучения на морфологию частиц селена в коллоидном растворе // Перспективные материалы. – 2016. – № 8. С. – 31-36.
6. Ланин В.Л., Дежкунов Н.В., Котухов А.В. Применение ультразвуковых эффектов в жидких средах для получения наноматериалов // Электронная обработка материалов. – 2010. – № 3. С. – 28-35.

УГЛЕРОДМИНЕРАЛЬНЫЕ АДСОРБЕНТЫ И КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ МИНЕРАЛОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ПАВ

Фидченко М.М.

Россия, Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, fidchenkomm@mail.ru

Активные угли широко применяются в процессах очистки сточных вод от различных органических примесей, как в качестве эффективных адсорбентов, так и катализаторов процессов окислительной деструкции [1].

Однако не только активные угли могут катализировать разложение пероксида водорода, но также различные углеродминеральные материалы.

Углеродоминеральные адсорбенты и катализаторы, полученные из природных минералов и органических веществ, модифицирующих их поверхность углеродом, могут использоваться в

процессах очистки сточных вод от различных органических примесей как адсорбенты или катализаторы процессов их окислительной деструкции. Примером таких примесей являются неионогенные поверхностно-активные вещества (НПАВ), особенностью которых является устойчивость к биоразложению. Использование при очистке воды различных сильных окислителей (озона, пероксида водорода) позволяет повысить их биоразложение за счет образования продуктов деструкции, активно утилизируемых биофлорой очистных сооружений. Одним из перспективных окислителей НПАВ является пероксид водорода, необходимую концентрацию которого легко создать в очищаемой жидкости путем дозирования его раствора.

В качестве пористой подложки катализаторов для такого рода процессов могут быть использованы различные глинистые материалы или адсорбенты. В качестве модификаторов известно применение различных нефтепродуктов, растительных и углеродсодержащих промышленных отходов. Одним из таких материалов может быть добавка шинной крошки - продукта переработки автомобильных шин.

Образцы углеродоминеральных сорбентов и катализаторов были синтезированы на основе палыгорскитовых и монтмориллонитовых глин различных месторождений и шинной крошки. Формованные частицы смеси реагентов подвергали пиролизу при 750 ^{o}C [2]. Оценивались сорбционные свойства образцов природных глин и пиролизованых образцов, и в дальнейшем использовались в реакции по разложению пероксида водорода. Результаты показали, что углеродоминеральные материалы могут применяться в каталитических процессах по разложению пероксида водорода. Степень разложения на лучших образцах составила 73-77% при начальной концентрации H_2O_2 150 мг/л. Выбранные образцы использовались для очистки модельных растворов от НПАВ, степень очистки достигла 86%

Выражаю благодарность своему научному руководителю Алехиной Марине Борисовне за ценные советы при планировании исследования и за поддержку в течении всего времени проведения работы.

Список литературы:

1. Морозов А.И., Родионов А.И., Каменчук И.Н., Курилкин А.А. Разложение пероксида водорода на активных углях различных марок // Успехи в химии и химической технологии: сб. научн. тр., том XXVIII, №5. М.:, РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014.- с.50-53.
2. Фидченко М.М, Отырба Г.Г., Каменчук И.Н., Клушин В.Н. Каталитическое разложение пероксида водорода на природных глинах калужской области и углеродминеральных адсорбентах, полученных с их использованием //Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXXII, № 12 (208). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2018. С. 76-78.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Франк В.М.

Россия, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), veronichka_frank@mail.ru

Для керамики на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, характерна биосовместимость с тканями человеческого организма, химическая инертность, высокая прочность и трещиностойкость, что делает ее востребованной в различных областях промышленности и медицины.

Однако, данный материал подвержен низкотемпературному «старению» в жидких средах, что существенно снижает его механические свойства. Для снижения влияния этого эффекта и повышения стабильность керамики при различных внешних воздействиях в качестве стабилизирующих добавок используют оксид иттрия совместно с оксидом церия.

Управление свойствами керамики становится возможным при правильном выборе метода синтеза и обработки прекурсоров, используемых для получения конечного материала.

Таким образом, целью данной работы является определение оптимальных условий синтеза и дополнительной обработки материалов с целью обеспечения необходимых характеристик их поверхности, а также изучение свойств итоговой керамики.

Методом совместного осаждения [1] получены серии образцов порошков на основе системы ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2 с применение различных способов обработки осадка: выдержка в маточном растворе, низкотемпературная обработка (заморозка) осадка при -25°С (24 часа).

Методом адсорбции кислотно-основных индикаторов [2] изучена зависимость состояния поверхности получаемых порошков от условий синтеза (рис. 1).

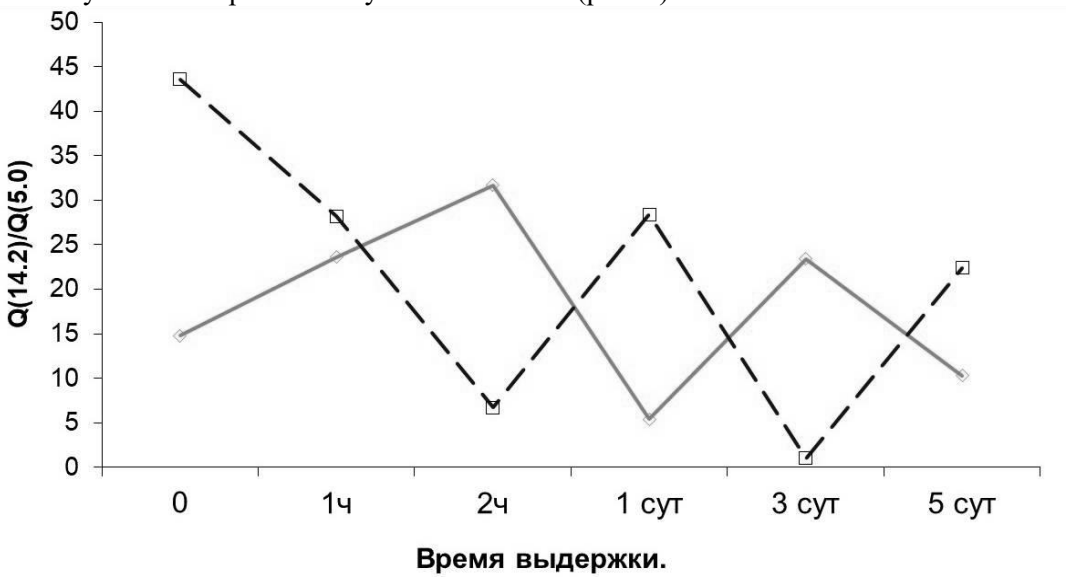


Рис. 1. – Зависимость соотношения содержания центров с рКа 14.2 и 5.0 от времени выдержки для исследуемых образцов, полученных без (—) и с применением (- - -) замораживания.

Установлено, что изменение содержания льюисовских и бренстедовских центров на поверхности ксерогелей в зависимости от времени выдержки раствора имеет осциллирующий характер, вероятно, отражающий периодическое смещение равновесия в процессах гидроксилирования-дегидроксилирования поверхности.

Заморозка осадка приводит к гидроксилированию дегидроксилированной поверхности и, наоборот, дегидроксилированию первоначально гидроксилированной, что может быть связано с воздействием выделяющейся при замораживании кристаллизационной воды.

Таким образом, определены оптимальные условия подготовки ксерогелей для изготовления однофазной керамики t-ZrO_2 методом соосаждения.

Табл. 1. – Характеристики образцов, полученных методом соосаждения при различном времени выдержки.

Свойство \ Образец	Без выдержки, без заморозки	Без выдержки, с заморозкой	Выдержка - 1 ч, без заморозки	Выдержка - 1 ч, с заморозкой	Выдержка - 1 сут., без заморозки	Выдержка - 1 сут., с заморозкой
Усадка, %	22,22	6,25	11,77	11,77	**5,26**	14,29
Открытая пористость P, %	12,93	12,45	10,28	17,4	**22,06**	11,04
Влагопоглощение W, %	2,36	2,24	1,84	3,4	**4,7**	1,95
Твердость по Виккерсу Hv, ГПа	5,9	6,4	-	-	**8,5**	8,13
Модуль Юнга E, ГПа	121, 7	211,7	135	156, 7	169,3	198,3

Характеристики образцов, полученных методом соосаждения при различном времени выдержки представлены в таблице 1.

Установлено, что выдержка маточного раствора в течение около 1 суток позволяет получать керамический материал с наименьшей усадкой в сочетании с наибольшей твердостью и пористостью (табл. 1). Этому соответствует снижение общего количества поверхностных центров, уменьшающее вероятность образования плотных ассоциатов частиц при спекании, чем может быть обусловлен рост пористости, а также относительно повышенное содержание бренстедовских центров – гидроксильных групп, способствующих образованию прочных мостиковых связей между отдельными частицами при спекании, что приводит к росту твердости и снижению усадки.

Полученные данные показывают возможность управления функциональным составом поверхности порошков посредством регулирования условий их синтеза и дополнительной обработки, что может обеспечить улучшение целевых характеристик материалов за счет оптимизации характера межфазных взаимодействий.

Автор выражает благодарность Ковалько Н.Ю., Мякину С.В., Долгину А.С., Христюку Н.А., Калининой М.В., Шиловой О.А.

Список литературы:

1. Ковалько Н.Ю., и др. Физика и химия стекла. 2018. Т. 44. № 5. С.500–508.
2. Сычев М.М., и др. Кислотно-основные характеристики поверхности твердых тел и управление свойствами материалов и композитов // СПб: Химиздат, 2016. – 271 с.

КАРБОСИЛИКОТЕРМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКСИДОВ V_2O_5 и Nb_2O_5

Шелудько С.Р. [1,2]

[1]Россия, Институт химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук, г.Сыктывкар

[2]Россия, ФГБОУ ВО "СГУ им. Питирима Сорокина", г.Сыктывкар e-mail: svetka.shel@yandex.ru

В настоящее время в мире проявляется большой интерес к материалам на основе сложных карбидных и нитридных соединений переходных металлов с общей формулой $M_{n+1}AX_n$ (где M = Ti, V, Zr, Hf, Nb; A = Al, Si, Ge, Sn; X = C, N), называемыми MAX – фазами [Barsoum M.W., El-Raghy T., Zhang Z.F., Sun Z.M.]. Такие материалы обладают малой плотностью, высокими значениями тепло- и электропроводности, прочности, пониженным модулем упругости, превосходной коррозионной стойкостью в агрессивных жидких средах, стойкостью к высокотемпературному окислению и термическим ударам, а также легко подвергаются механической обработке, имеют высокую температуру плавления и являются достаточно стабильными при температурах до 1000°С и выше.

Благодаря своим уникальным свойствам материалы на основе MAX - фаз перспективны для применения в деталях, работающих в экстремальных условиях эксплуатации, например аэрокосмической промышленности, электрических контактах, подшипниках, нагревательных элементах, теплообменниках, пресс - оснастке, в качестве высокотемпературной керамики, защитных покрытий.

Ранее в Институте химии Коми НЦ УрО РАН был разработан подход к синтезу MAX фаз Ti_3SiC_2 и Ti_4SiC_3 вакуумным карбосиликотермическим восстановлением TiO_2 с использованием SiC в качестве восстановителя [Истомин П.В и др.].

Аналогичный подход был распространен нами для синтеза других кремнийсодержащих MAX фаз, которые трудно или невозможно получить традиционным методам твердофазного синтеза. В данной работе представлены результаты высокотемпературного восстановления смеси оксидов ванадия, ниобия и оксида титана карбидом кремния при 1600°С в условиях вакуума.

Было обнаружено, что при восстановлении Nb_2O_5 образуются NbC и $NbSi_2$; а при восстановлении V_2O_5 образуется только силицид V_5Si_3. Тройные соединения структуры типа MAX фаз образуются только при совместном карбосиликотермическом восстановлении соответствующих оксидов с оксидом TiO_2. Таким образом, были получены твердые растворы $(Nb,Ti)_3SiC_2$, $(V,Ti)_3SiC_2$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ проект №19-08-00131-а с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Химия» Института химии Коми НЦ УрО РАН.

Автор выражает благодарности сотрудникам лаборатории керамического материаловедения Института химии Коми НЦ УрО РАН: Истоминой Е.И. за научное руководство, Истомину П.В. за

постановку эксперимента и программное обеспечение, Надуткину А.В. за техническое обеспечение эксперимента, Грассу В.Э. за помощь в расшифровке РФА, а также Оплесниной Е.С.

INVESTIGATING THE POSSIBILITIES OF ADDING AND REUSING THE GLASS OF CATHODE RAY TUBES AS RADIATION SHIELDING GLASS

Shehada A.M.

Russia, National Research Tomsk Polytechnic University, Email address: shihada@tpu.ru

Abstract. The purpose of this research is to produce radiation shielding glass by recycling the glass of cathode ray tubes (CRTs) which come from used computers and TV sets. In this work, some heavy metal oxides have been added as lead oxide (PbO) to increase the density, and using some other oxides such as potassium oxide (K_2O) as a modifier for the resulted glasses. The glass of cathode ray tubes (CRTs) contain some heavy oxides, where the part Funnel contains about 20% of lead oxide (PbO) while the part Panel contains about 10% of barium oxide (BaO) and the same percent for strontium oxide (SrO). So these glasses can be used as a radiation shielding glass for nuclear and radiation applications. In this paper, the glasses of cathode ray tubes (CRTs) have been powdered to make new samples by adding lead oxide (PbO) and potassium oxide (K_2O). Then, the thermal, optical and radiation properties of the obtained samples have been investigated. The glass transition temperatures (T_g) have been investigated by using the differential temperature analysis (DTA). Furthermore, this research has environmental benefits which appear in reducing toxic heavy elements included in CRT glasses such as lead, barium, strontium and other heavy elements.

1. Materials. The amount of waste electrical and electronic equipment (WEEE) or e-waste generated in the world is growing rapidly. The content of hazardous components in electrical and electronic equipment (EEE) is a major concern during the waste management phase. Ideally, the materials in electronic products should be re-used when the products reach the end of their lifetime.

In the European Union (EU), WEEE represents about 7.5 million tons each year, where computer monitors and TV sets containing cathode-ray tubes (CRTs) represent about 80% of the total electronic waste [1].

The huge amounts of toxic wastes affect the environment and the humans, especially the heavy elements as lead metal which is produced by these industries. The total amount of lead metal in 315 million of personal computers that became exhausted between 1997 and 2004 in the United States is about 600 000 tons. Also this amount of personal computers contain about 151.2 tons of metal gold and 1786.1 tons of metal silver almost [2, 3]. These statistics are indicate to the potential importance of recycling these products such as the reduction of released CO_2 gas and the consumed energies which be needed for the production process from raw materials. In addition, the valuable metals from these PC's can be separated. In these days, these metals are separating by ratio 99% of efficiency.

There are two kinds of cathode-ray tubes: black & white (or monochrome) and color. These two types of CRTs are made of different glass. The neck (1 wt%) and funnel (33 wt%) glass constitute the back part of the CRT (hidden inside the monitor or TV set). The front part, usually known as the panel (66 wt%), is made of a barium–strontium glass that has been free of lead since 1995, and is very homogeneous and thick. These three components are usually joined together with a solder glass called frit, which is 85% lead. The neck glass is a lead-rich silicate glass containing more than 25 wt% PbO, which envelopes the electron gun. The lead content of funnel glass is lower than that of neck glass (20 wt% of PbO). The addition of lead to this glass is essential for absorbing the UV and X-ray radiation produced by the electron gun in CRTs; lead is used in funnel and neck glass for this purpose because of its low cost. In the panel glass of color CRTs, however, barium and strontium are used instead of lead, because this glass needs to be colorless. Lead silicate glass is brown whereas barium–strontium silicate glass is transparent under X-ray radiation (i.e. when electrons hit the panel). Lead is only used in the panel glass of black & white CRTs [1].

In the case of color CRT glass, the funnel and screen glass have different densities. Higher densities were obtained for the funnel color glass, i.e. higher than those were of color panels and black & white glass. Color panel glass contains approximately 10 wt% barium oxide and 8.5 wt% strontium oxides, whereas color funnel glass contains approximately 22 wt% lead oxide. The higher density of color CRT funnel glass is because of its lead content. However, the glass densities of the various kinds of glass are quite similar. Indeed, the average densities of color funnel, color panel, and black & white CRT glass are 3.00, 2.80 and 2.70 g/cm^3, respectively, i.e. higher than ''classic'' window glass (about 2.50 g/cm^3), due to their heavy metal content [1].

2. Experiment and Results. Cathode ray tubes made by Hitachi Co. (after year 2000) have been used in this research. The CRTs were dismantled, the glass parts were separated and cleaned very well, first by water and then by ethanol. The phosphorus deposited layer, and other foreign layers were etched out. The three types of glass in each CRT were separated; Panel, Funnel and Neck. The average ratio of each part of glass in the studied samples is: Panel=65%, Funnel=34%, Neck=1% (by wt). Samples have been analyzed using scanning electron microscopy SEM-EDX technique (the electron beam acceleration tension was fixed to 10 kV), to estimate their main components and their content of heavy elements and metal oxides. The results were represented in table 1.

Table 1. - Ratios of oxides of CRT parts analyzed by SEM-EDX.

Oxides	Panel	Funnel	Mixture	Neck
B_2O_3	7.53	6.90	6.21	5.37
Na_2O	6.78	5.86	6.15	1.58
MgO	0.07	1.71	0.76	0.18
Al_2O_3	1.98	4.89	2.74	2.45
SiO_2	54.72	45.92	52.20	43.21
K_2O	5.65	6.08	6.59	7.11
CaO	0.94	3.47	1.55	1.30
SrO	9.48	1.47	6.89	2.27
ZrO_2	2.44	0.82	2.04	0.37
Sb_2O_3	0.25	0.06	0.14	0.69
BaO	7.88	0.00	5.70	0.42
CeO_2	0.41	0.42	0.37	0.44
PbO	0.00	20.03	6.50	33.15
SnO	0.00	0.06	0.62	0.11
TiO_2	0.33	0.47	0.43	0.21

The samples were prepared by mixing the glass of different parts of the CRT; Funnel, Pannel, Nick and a Mix of them with lead oxides and potassium oxide by different ratios. The Mix samples have the following ratios: Panel=65%, Funnel=34%, Neck=1% (by wt) which are the same ratios of these parts as in the original CRT glass. After that, the samples were prepared to have the ratios: 50%, 60% and 70% of lead oxide (PbO) and adding the potassium oxide (K_2O) to some (not all) samples to minimize the melting temperatures [4]. As example, the difference between GF1 and GF4 is the addition of K_2O to GF4. The glass transition temperatures were measured by using the differential temperature analysis (DTA). The results were represented in the table 2.

Table 2. - Melting and annealing temperatures and the periods of them. In addition to glass transition temperatures of all samples (T_g).

The sample	Ratio of PbO (%)	Glass transition temperature (T_g)	Melting temperature Tm (°C)	Time of stability on T_m (minutes)	Annealing temperature T_{an} (°C)	Time of stability on T_{an} (minutes)
GF1	70	413.6	1100	150	390	120
GF2	60	431.8	1130	90	390	120
GF3	50	457.0	1200	90	410	30
GF4	70	396.3	1100	150	390	120
GF5	60	390.7	1090	90	390	180
GF6	50	418.2	1150	90	410	45
GP1	70	431.8	1070	90	370	135
GP2	60	431.0	1130	30	410	75
GP3	50	455.6	1200	90	410	30
GP4	70	432.2	1070	30	365	30
GP5	60	417.0	1090	30	375	30
GP6	50	425.8	1190	5	395	15
GM1	70	372.8	1070	30	375	75
GM2	60	427.8	1130	30	410	75
GM3	50	454.2	1200	90	410	30
GM5	60	409.3	1090	30	375	30
GM6	50	423.7	1150	60	370	90
Mix	7.6	542.6	1380	5	25	0
GFCe	60	438.8	1160	5	395	30
GPCe	60	417.6	1160	5	395	30
GMCe	60	432.6	1160	5	395	30
RS 420 [5]	58	-	-	-	-	-
RS 520 [5]	71	-	-	-	-	-

This table also showing the melting and annealing temperatures, in addition to the periods of melting and annealing operations (where the annealing rate was about 23°C /h). Other widely used radiation shielding glass RS 420 and RS 520 were represented at the end of table to compare between our samples and these two special glasses. The densities of samples have been measured by using Archimedean method in medium of

water at lab temperature (about 25°C). The refractive indexes measured by using laser source (wavelength between 630 – 680 nm)[5].

Table 3.- Densities and refractive indexes of samples.

The sample	Ratio of PbO (%)	Density (g.cm⁻³) (± 0.01)	Refractive index N_d at (555 ± 25 nm) (± 3.5%)	Thickness of sample after polishing (mm) (± 0.05 mm)
GF1	70	5.26	1.906	5.10
GF2	60	4.72	1.807	2.80
GF3	50	4.11	1.790	5.60
GF4	70	5.12	1.813	5.70
GF5	60	4.55	1.746	6.05
GF6	50	4.07	1.734	6.35
GP1	70	4.79	1.827	6.30
GP2	60	4.92	1.880	6.35
GP3	50	4.41	1.760	4.60
GP4	70	5.28	1.908	6.40
GP5	60	4.61	1.842	3.25
GP6	50	4.24	1.700	6.35
GM1	70	5.38	1.833	6.25
GM2	60	4.97	1.807	6.35
GM3	50	4.36	1.689	4.10
GM5	60	4.61	1.856	6.40
GM6	50	4.19	1.743	5.80
Mix	7.6	2.88	1.505	4.10
RS 420 [5]	58	4.20	1.72	-
RS 520 [5]	71	5.20	1.81	-

Conclusion. From this study, the glasses of cathode ray tubes (CRTs) can be used by its parts: Funnel, Panel and Nick in addition to the Mix of them to produce a radiation shielding glass. The results indicate that the lead oxide can be added to the CRT glass by ratios between 50% to 70%. Also, parts of CRT can be added by ratios between 30% to 60% to produce useful and empirical glasses for shielding application against gamma radiations. This research indicates that there are limits of added potassium oxide (K2O). Therefore, when its ratio become over this limit the resulted sample can be non-glasses sample (as happened to the sample GM4) and this is the reason for ignoring the results of GM4 in the tables before, or this sample will has very swarthy color when added with high ratio of lead oxide as occurred to the sample GM1. The optical, thermal and radiation attenuation characteristics of obtained samples were in good agreements with values of widely used standard radiation shielding glass as RS 420 and RS 520.

References

1. F. Me´ar, P. Yot, M. Cambon, M. Ribes; *The characterization of waste cathode-ray tube glass*, Waste Management 26 (2006) 1468–1476.
2.Background Document on Recycling Waste from Computers; Prepared by Randall Conrad & Assoc. Ltd. for Alberta Environment August 10, 2000, ISBN No. 0-7785-1729-2, Pub No. I/888.
3. Fifth Annual Computer Report Card, Silicon Valley Toxics Coalition and Computer TakeBack Campaign, May 19, 2004.
4. B. R. Priya Rani, E M. T. Sebastian; *The effect of glass addition on the dielectric properties of barium strontium titanate*, J Mater Sci: Mater Electron (2008) 19:39–44.
5 .E. B. Shand- technical consultant engineer in Corning Glass Works, *Glass Engineering Handbook*, McGraw Hill Book Company, 1958.

СЕКЦИЯ 7 «ФИЗИКО-ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ЭНЕРГО-, РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИХ И ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫХ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ЧЕРНЫХ, ЦВЕТНЫХ И РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ»

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ОБЖИГА РУД ЧУКТУКОНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ С ПОЛУЧЕНИЕМ НИОБИЙ-РЕДКОЗЕМЕЛЬНОГО ШЛАКА И ВЫСОКОФОСФОРИСТОГО ЧУГУНА

Агафонов Д.Г.
Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, agafonov-1802@mail.ru

С развитием новых технологий редкоземельные металлы (РЗМ) стали широко применяться в электронной, информационной, атомной, военной и в других областях промышленности. Без них не обходится производство магнитов, люминофоров, катализаторов и др. Ниобий также нашел особое место в производстве жаропрочных и конструкционных высокопрочных сталей, сверхпроводниках и т.д. Развитие производства этих материалов повышает конкурентоспособность экономики страны на международном уровне [1].

Из-за огромных запасов сырья и уникальности месторождений по содержанию РЗМ, мировые поставки РЗМ и ниобия контролируются Китаем (90 %) и Бразилией (95 %), соответственно [2]. Россия занимает второе место по запасам РЗМ после Китая. Однако, сырье собственных месторождений практически не разрабатывается. Это связано с тем, что все РЗМ находятся в рудах сложного минерального состава, переработка которых требует комплексного технологического решения, обеспечивающего извлечение всех ценных компонентов. На данный момент единственным разрабатываемым источником сырья РЗМ являются лопаритовые руды Ловозерского месторождения. Поэтому вовлечение в производство новых собственных сырьевых источников РЗМ является актуальной задачей. Создать конкуренцию этим странам могут два уникальных российских месторождения - Томторское (Республика Саха) и Чуктуконское (Красноярский край). Чуктуконское месторождение считается более предпочтительным к разработке в связи с более развитой инфраструктурой и менее суровыми климатическими условиями [3].

Руды Чуктуконского месторождения содержат до 7 % оксидов РЗМ и до 1,5 % оксида ниобия. Из-за присутствия в них большого количества железа, а также высокой дисперсности и срощенности минералов друг с другом переработка данных руд гидрометаллургическим способом неприемлема. Поэтому наиболее эффективной является комбинированная пиро-гидрометаллургическая схема переработки с получением фосфористого чугуна (после восстановительного обжига) и ниобий-, марганец- и РЗМ-концентратов (после гидрометаллургической переработки шлака).

В ИМЕТ РАН были проведены исследования по восстановительному обжигу руды коксом. Цель данной работы заключалась в максимально полном переводе железа и фосфора в металлическую фазу, а ниобий, РЗМ и марганца - в шлак. Было установлено, что при температуре свыше 1400 °С и добавке кокса более 11 % наблюдается наилучшее разделение металлического продукта и шлака. При этом практически все железо и до 90 % фосфора переходит в металлическую фазу, а весь ниобий, РЗМ и до 80 % марганца концентрируются в шлаке. Данный способ позволяет повысить содержание ниобия и РЗМ в шлаке в 4 раза и настолько же снизить материальные потоки при его выщелачивании. Низкое содержание железа в шлаке может существенно повысить гидрометаллургическое извлечение ниобия, РЗМ и марганца. Получаемый высокофосфористый чугун может быть использован для изготовления тормозных колодок железнодорожного транспорта.

Автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю, зав. лаб. № 1, д.т.н. Садыхову Г.Б., с.н.с. Олюниной Т.В., а также н.с. Копьеву Д.Ю. за оказанную помощь в проведении исследований и обсуждении результатов.

Работа выполнена по государственному заданию № 075-00746-19-00.

Список литература:

1. Государственная программа Российской Федерации «Развитие промышленности и повышение ее конкурентоспособности на период до 2020 г.» М., 2013.

2. Сердюк С.С., Ломаев В.Г., Кузьмин В.И. и др. Красноярский кластер - стратегический приоритет развития редкометалльной промышленности России // Журнал СФУ. Техника и технологии, 2015 (8), № 7. - 816-834 с.

3. Кузьмин В.И., Пашков Г.Л., Кузьмина В.Н. и др. Технологические аспекты переработки руд Чуктуконского месторождения // Химия в интересах устойчивого развития, 2010, № 18. - 331-338 с.

ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ОЛОВА ИЗ ШЛАМА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ЛУЖЕНИЯ РАСТВОРОМ СУЛЬФАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Акбаров М.С.

Республика Казахстан, Satbayev University, akbarov_meron@mail.ru

В настоящее время производство и потребление олова в мире достигает значительных размеров. Известно, что существует дефицит олова в мире, потому возврат вторичного олова в производство

имеет особое значение. Одним из видов отходов, содержащих олово, являются шламы, образующиеся в ходе электролитического лужения, которые до сих пор практически не востребованы, несмотря на то, что содержание олова в них доходит до 10 и более процентов. Переработку электролитических шламов, в которых наряду с оловом содержится свинец, авторы [1] предлагают производить в две основные стадии. Первой стадией является содово-восстановительная плавка, второй – электролиз при использовании кремнефтористоводородных и борфтористоводородных электролитов, при этом на катоде получают сплав с содержанием 60-65 % Pb и 34-39 % Sn, пригодный в качестве лигатуры для получения припоев.

Электролитный оловосодержащий шлам был предоставлен для настоящих исследований представителями ТОО «Кастинг». Шлам – продукт электролитического лужения с применением щелочных электролитов и в его составе могут присутствовать оксиды, гидроксиды, основные соли олова и примесных металлов, губчатое олово, а также станнаты металлов. Данные рентгенофлюоресцентного анализа электролитного шлама, проводимого на на волнодисперсном спектрометре Venus 200 Axios PANalyical B.V. (Голландия), показали, что содержание олова в нем достигает 10,45 %, наряду с оловом в шламе содержится 6,2 % свинца, 3,05 % меди, 1,9 % железа, 1,1 % сурьмы. Рентгенофазовый анализ, проводимый на дифрактометре D8 Advance (BRUKER), показал, что олово в шламе представлено следующими соединениями: Sn_3O_4, SnO_2, SnS_2, Na_2SnO_3, $CaSn(OH)_6$, $Na_2Sn(OOH)_6$, $Na_4(Sn(OH)_3)_2 \cdot Sn_2O(OH)_4$, $Na_4(H_2O)_{14}SnS_4$ [2].

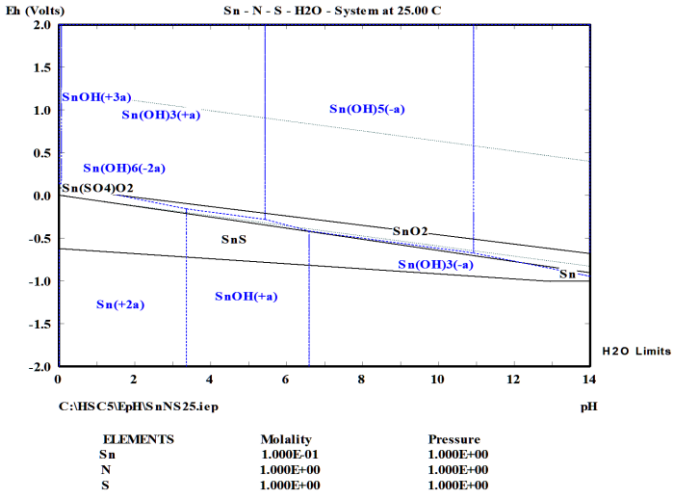


Рис. 1 – Диаграмма E-pH для системы Sn-N-S-H_2O при температуре 25 °C

Для определения начальных условий выщелачивания электролитного шлама был произведен термодинамический анализ состояния олова в водных растворах выполняли с использованием программы термодинамических расчетов HSC Chemistry 5.11 компании Outokumpu Technology Engineering Research Stainless Steel Copper Zinc Metals. Диаграмма E-pH, полученная с использованием этой программы для температуры 25 °C представлена на рисунке 1.

Как видно из представленной диаграммы E-pH, олово имеет многочисленные ионные формы во всем интервале pH. Большинство ионов являются гидратированными и представляют собой анионные гидроксокомплексы олова. Катионы олова в водной фазе присутствуют только в кислой и нейтральной области pH. Поскольку в дальнейшем предполагается извлекать олово из растворов методом электролиза в кислой среде, то решили взять в качестве растворяющего агента раствор сульфаминовой кислоты, которая образует с оловом устойчивые сульфаматы [3].

На выщелачивание брали навеску усредненного методом квартования оловосодержашего шлама массой 50 г. Исследования проводили с использованием растворов сульфаминовой кислоты различной концентрации, в частности, для выщелачивания брали растворы сульфаминовой кислоты с концентрацией 10, 25, 50, 75 и 100 г/л. Условия выщелачивания: продолжительность – 60 мин, температура – 25 °C, скорость вращения мешалки – 300 об/мин, соотношение Ж:Т = 4:1, масса шлама – 50 г.

Влияние концентрации сульфаминовой кислоты на степень извлечения олова из электролитного шлама приведено на рисунке 2.

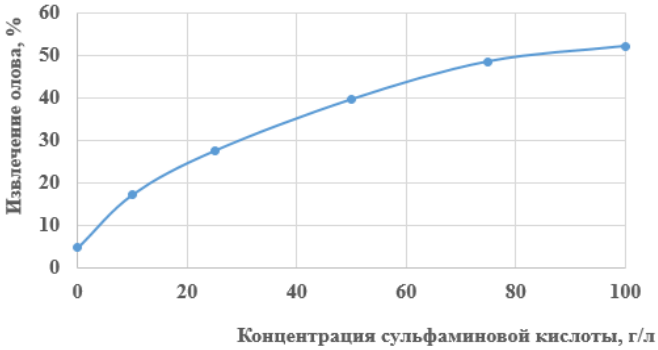


Рис. 2 – Влияние концентрации сульфаминовой кислоты на степень извлечения олова из электролитного шлама в процессе выщелачивания при температуре 25 ºС

Таким образом, при комнатной температуре и соотношении фаз 4:1 можно достичь более 50 % извлечения олова из электролитного шлама в водную фазу. Из представленных данных следует, что минимальной концентрацией сульфаминовой кислоты для высокого извлечения олова должно быть ее содержание не менее 75 г/л.

Продолжительность процесса выщелачивания всегда является одним из основных технологических факторов, поэтому было решено проверить влияние времени контакта фаз на степень извлечения олова в водную фазу. Условия выщелачивания были следующими: температура – 55 ºС, концентрация сульфаминовой кислоты – 75 г/л, скорость перемешивания – 300 об. /мин, масса шлама составляла 50 г, соотношение фаз – 6:1. Полученные результаты показали, что 60 мин для извлечения олова из электролитного шлама не достаточно, для достижения извлечения олова выше 90 % следует проводить выщелачивание в течение не менее 3 ч.

В результате исследований установлена возможность выщелачивания олова из шлама электролитического лужения растворами сульфаминовой кислоты в следующих технологических условиях: продолжительность процесса – не менее 3 ч; соотношение Ж:Т – не менее 4:1; концентрация сульфаминовой кислоты – 75 г/л; температура процесса – 25-55 ºС; скорость перемешивания – 300 об./мин.

Автор выражает благодарность научному руководителю, ассистенту профессора Satbayev University кандидату технических наук Усольцевой Г.А.

Работа выполнялась в рамках проекта грантовых исследований Республики Казахстан AP05132725.

Список литературы:

1. Manis Kumar Jha, Pankaj Kumar Chjubley, Amrita Kumari Jha, Archanakumari, Jae-chun Lee, Vinay Kumar, Jinki Jeong. Leaching studies for tin recovery from waste e-scrap // Waste management. – 2012. -№ 32 – P. 1919-1925.
2. Ussoltseva G., Akbarov M., Akchil A., Yarkova A. Phisyco-Chemical Analysis of a tin-containing electrolytic slime // Доклады НАН РК. – №5. – 2018. – С. 12-19.
3. Садаков Г.А. Гальванопластика. – М.: Машиностроение, 1987. – 288 с.

ОБ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ИМПУЛЬСНЫХ ВОЗДЕЙСТВИЙ ДЛЯ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АЛМАЗОВ И ПОРОДООБРАЗУЮЩИХ МИНЕРАЛОВ КИМБЕРЛИТОВ

Анашкина Н.Е.

Россия, Институт проблем комплексного освоения недр им академика Мельникова РАН, for_nataliya@list.ru

Повышение эффективности обогащения алмазосодержащих руд может быть достигнуто благодаря применению новых энергосберегающих методов, направленных на увеличение качества концентратов за счет разупрочнения кимберлита, селективное распознавание и выведение кристаллов алмазов при дроблении и измельчении, выявление новых разделительных признаков и увеличение контрастности физико-химических, электрофизических и технологических свойств алмазов и минералов породы.

В последние годы в России и за рубежом проводится широкий комплекс исследований по использованию нетрадиционных (немеханических) физических и физико-химических методов воздействия на минералы и минеральные суспензии для повышения контрастности физико-химических и технологических свойств минералов и, как следствие, эффективности разделения минеральных компонентов при обогащении руд сложного вещественного состава. В работах [1, 2] впервые сформулированы условия реализации и рассмотрены возможные механизмы процесса дезинтеграции и изменения контрастности свойств тонкодисперсных минеральных сред при нетепловом воздействии коротких (наносекундной длительности ~1–10 нс) электромагнитных импульсов (МЭМИ) с высокой напряжённостью электрического поля (E ~10^7 В/м). Так как энергия одного импульса (~0.1 Дж) и всей серии импульсов сравнительно мала, воздействия МЭМИ не приводят к существенному повышению температуры образца.

Материалы и методики исследований. Исследования проводили на пробах синтетических алмазов марки АС-120 с размером частиц –50 +40 мкм и кристаллах природных технических алмазов класса крупности –2 +1 мм из триасовых россыпей участка Булкур Нижне-Ленского района (северо-восточная часть Сибирской платформы). Для исследования влияния МЭМИ на породообразующие минералы кимберлитов (серпентин, оливин и кальцит) использовались образцы из месторождений Якутии. Параметры импульсной обработки: τ (фронта импульса) ~ 1-5 нс, τ (длительность импульса) ~ 50 нс, U (амплитуда импульса) ~ 25 кВ, E ~ 10^7 В·м$^{-1}$, частота повторения импульсов 100 Гц, энергия в импульсе ~0.1 Дж, диапазон изменения времени электроимпульсной обработки $t_{обр}$ – 10 – 150 с, т.е. число МЭМИ $N_{имп}$ ~ $(1-15)\cdot10^3$.

Для анализа структурных примесей природных технических алмазов использовали метод ИК-фурье-спектроскопии (спектрометр Nicolet-380 с микроосветительной приставкой фирмы Karl Zeiss; диапазон волновых чисел 400 – 4000 см$^{-1}$).

Флотируемость природных алмазов до и после электромагнитной импульсной обработки изучали методом беспенной флотации в дистиллированной воде без реагентов в трубке Халлимонда. Микротвердость породообразующих минералов в исходном состоянии и после обработки минеральных аншлифов МЭМИ определяли по методу Виккерса (HV, МПа).

Влияние МЭМИ на микротвердость породообразующих минералов кимберлита и алмазов. В целом максимальное относительное снижение микротвердости минералов достигало 42-66% в результате воздействия МЭМИ в течение 100 и 150 с. Для минералов с низкой твердостью (кальцит, серпентин) резкое снижение микротвердости достигалось уже при $t_{обр}$ = 10-30 с. Скорость изменения микротвердости, по всей видимости, определяется твердостью минералов (природой химических связей, валентностью) и максимальна при малых дозах электромагнитного импульсного излучения для минералов со сравнительно низким уровнем твердости.

Нетепловое воздействие МЭМИ не вызывает образования микроповреждений кристаллов алмазов (диагностируемых методами микроскопии), так как величина электрического поля пробоя алмаза порядка 10^9 В·м$^{-1}$, т.е. на два порядка превышает величину напряженности электрической компоненты поля E в межэлектродном промежутке генератора импульсов. По данным ИКФС в результате импульсного воздействия отмечались незначительные изменения структуры кристаллов алмаза, проявляющиеся в увеличении концентрации дефектов микросдвиговой природы, представленных междоузельными углеродными атомами - плейтлетс или В2. Подобные структурные изменения зафиксированы по систематическому увеличению коэффициента поглощения линии ИК-спектра около 1365 см$^{-1}$, обусловленной В2-дефектами, с ростом продолжительности обработки МЭМИ. Анализ микротвердости кристаллов алмаза показал, что подвергшихся деформации в природных условиях, что центры группы В увеличивают дисперсионную прочность природных алмазов по сравнению с исходным состоянием в 1,75 раза [3].

Влияние импульсных энергетических воздействий на поверхность и флотационные свойства алмазов

По данным ИК-спектроскопии в результате воздействия на образцы природных алмазов высоковольтных наносекундных импульсов с увеличением продолжительности электроимпульсной обработки заметно изменялись спектры кристаллов. Прежде всего, это относится к кристаллам, имеющим на поверхности минеральные плёнки оксидов железа, примазки глинистых минералов и другие примеси, обусловленные длительным нахождением алмаза в экзогенных обстановках. Практически все изученные образцы, в которых обнаружены фазовые примеси, содержащие

охарактеризованные выше углеводородные и ОН-группы, лишились этих примесей в результате воздействия электромагнитных импульсов.

Оценку флотационных свойств природных алмазов проводили методом беспенной флотации в трубке Халлимонда. Флотацию алмазов проводили до и после электромагнитной импульсной обработки кристаллов.

В результате проведенных экспериментов установлена нелинейная зависимость флотируемости алмазов от времени электроимпульсного воздействия с максимумом при $t_{обр} \sim 150$ с. В целом, содержание флотируемых кристаллов повышалось на 14% (с 47% до 61%). Обращает на себя внимание тот факт, что в области малых «доз» электромагнитного излучения ($t_{обр} \leq 30$ с) происходило значительное увеличение флотационной активности алмазов, максимальное содержание гидрофобных флотируемых алмазов достигалось в результате предварительной импульсной обработки кристаллов в течение $t_{обр}$~30 с. Содержание гидрофильных нефлотируемых алмазов существенно уменьшалось после обработки МЭМИ в течение $t_{обр}$~10-30 с.

В результате проведенных экспериментальных исследований по воздействию высоковольтных наносекундных импульсов на породообразующие минералы кимберлита, природные технические и синтетические алмазы получены следующие новые результаты:

1. Установлен эффект разнонаправленного изменения механических свойств (микротвердости) породообразующих минералов кимберлита (оливина, серпентина, кальцита) и кристаллов алмазов в условиях нетеплового воздействия наносекундных МЭМИ, состоящий в разупрочнении поверхностного слоя минералов породы и уменьшении их микротвердости в целом на 40–60% вследствие образования структурных дефектов и одновременном росте концентрации B2-дефектов в кристаллической структуре алмазов с увеличением продолжительности электромагнитного импульсного воздействия, что, предположительно, вызывает повышение прочностных свойств алмазных кристаллов. Полученный результат свидетельствует о возможности применения импульсных энергетических воздействий для повышения эффективности разупрочнения породообразующих минералов алмазосодержащих кимберлитов без повреждения алмазных кристаллов и обеспечения их сохранности процессах последующего измельчения руд.

2. Методом ИК-спектроскопии выявлено, что в результате обработки МЭМИ происходит частичное разрушение минеральных плёнок на поверхности кристаллов, что приводит к повышению флотационной активности природных алмазов. Этот факт указывает на принципиальную возможность использования импульсных энергетических воздействий для интенсификации процесса флотации алмазов при переработке алмазосодержащих кимберлитов.

Автор выражает благодарность д.т.н. Бунину И.Ж. и д.г-м.н. Г.К. Хачатрян за помощь в проведении исследований и консультации.

Список литературы:

1. Swart A. J. Evaluating the effects of radio-frequency treatment on rock samples: Implications for rock comminution // Geochemistry – Earth's System Processes, Edited by Dr. Dionisios Panagiotaras. — INTECH Open Access Publisher, 2012. — PP. 457-484.

2. Бунин И. Ж. Теоретические основы воздействия наносекундных электромагнитных импульсов на процессы дезинтеграции и вскрытия тонкодисперсных минеральных комплексов и извлечения благородных металлов из руд: дис. … докт. техн. наук. – М.: ИПКОН РАН, 2009. – 324 с.

3. Налетов А. М., Клюев Ю. А., Григорьев О. Н. и др. Влияние оптически активных центров на прочностные свойства алмаза // Докл АН СССР. – 1979. - т. 246. - №7. - С.83-86.

ОБОГАЩЕНИЕ НЕФТЕНОСНОЙ ЛЕЙКОКСЕНОВОЙ РУДЫ ЯРЕГСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ С ПОЛУЧЕНИЕМ ТИТАНОВОГО КОНЦЕНТРАТА

Анисонян К.Г.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, grikar84@mail.ru

На долю нефтетитановых песчаников Ярегского месторождение приходится более трети титановых запасов России. Руда содержит 6-9% тяжелой нефти, 10-12% TiO_2 и до 80% SiO_2. Основным титансодержащим минералом месторождения является лейкоксен, представляющий собой тонкую

структуру срастания рутила и кварца. На основе исследований по обогащению данного типа руд, проводимых в 60-х годах прошлого столетия, был разработан флотационный способ, в результате которого получается черновой лейкоксеновый концентрат (45–50 % TiO_2, и до 45 % SiO_2). Около половины кремнезема в нем находится в виде свободных зерен кварца, из-за чего концентрат не может быть использован в качестве сырья для производства титана и его соединений известными способами. Дальнейшее удаление свободных зерен кварца при последующих перечистках приводит к значительным потерям TiO_2 и других ценных компонентов. Кроме этого, флотационное обогащение обладает рядом недостатков, таких как низкое извлечение титана, применение дорогостоящих реагентов, утилизация образующихся отходов.

Проводимые нами исследования по разработке процесса магнетизирующего обжига лейкоксеновых руд и концентратов показали возможность получения богатого титанового концентрата за счет полного удаления зерен свободного кварца методами магнитной сепарации. Магнитная фракция содержит (%): 63-65 TiO_2, 27-30 SiO_2, 2,0-2,5 $Fe_{общ}$, 2,5-3,5 Al_2O_3. В ней также концентрируются ниобий, тантал, РЗЭ и большая часть циркония, что существенно облегчает их дальнейшее извлечение известными способами. В случае переработки исходной руды, актуальной задачей является выделение тяжелой нефти в отдельный продукт, т.к. это обеспечит снижение себестоимости получаемого титанового концентрата в среднем на 20% (ярегская нефть обладает рядом специфических свойств и потому является ценным сырьем для нефтеперерабатывающей промышленности). В связи с этим нами проводятся исследования по выделению нефти из нефтеносных лейкоксеновых песчаников методом термической отгонки и изучение возможности обогащения минеральной части руды с применением электростатической и магнитной сепарации.

Согласно полученным результатам полное удаление нефти достигается при температуре 500°С. Исследования по обогащению минеральной части руды с применением электростатической сепарации показали возможность удаления свободных зерен кварца, и получения лейкоксенового концентрата (>50% TiO_2) при 3-4 перечистках. Увеличение числа перечисток приводит к значительному снижению извлечения титана в проводящую фракцию. Повышение температуры отгонки нефти до 700°С не оказывает существенного влияния на увеличения содержания TiO_2 в конечном продукте. В полученном концентрате сохраняется до 20% свободных зерен кварца. Это связано с тем, что в результате пиролиза углеводородной фракции происходит образование углерода (сажи), часть которого, согласно данным электронной микроскопии и микрозондового анализа, образует электропроводную пленку на границах свободных зерен кварца.

Полное удаление свободных зерен кварца может быть достигнуто при проведении комбинированного процесса термической обработки руды с последовательным нагревом до 1100°С, включающего выделение нефти и магнетизирующий обжиг минеральной части. На первой стадии при нагреве до 500°С достигается разжижение нефти и под действием потока инертного газа (Ar) обеспечивается её отделение от минеральной фазы. Т.к. в этих условиях происходит её частичный пиролиз, в остаточной минеральной фракции образуется около 0,5-1,0% углерода (сажи), который в свою очередь при последующем повышении температуры до 1100°С участвует в восстановлении оксидов железа в зернах лейкоксена.

Проведение магнитной сепарации продукта обжига позволяет полностью удалить свободный кварц и получить титановый концентрат с содержанием TiO_2 до 65%. Разработка данного способа обогащения позволит провести выделение нефти в отдельный продукт и получить богатый титановый концентрат при переработке нефтетитановых руд Ярегского месторождения.

Автор выражает благодарность за помощь в обсуждении результатов д.т.н. Садыхову Г.Б.

Работа проводится при поддержке Программы фундаментальных исследований президиума РАН №39 (Регистрационный номер НИОКТР *АААА-А18-118032090120-7).*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭКЗОГЕННЫХ НАНОЧАСТИЦ С МЕДЬЮ В МОДЕЛЬНЫХ ДВОЙНЫХ И СЛОЖНОЛЕГИРОВАННЫХ РАСПЛАВАХ ЖЕЛЕЗА

Анучкин С.Н.

Москва, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, AnuchkinSN@yandex.ru

В настоящее время одним из основных источников примесей цветных металлов (ПЦМ) в сталях является шихта сталеплавильных агрегатов, которая содержит значительные количества ПЦМ, в том числе и меди, удаление которых в процессе рафинирования металла представляет сложную физико-

химическую и техническую проблемы [1]. Эффективные и экономически оправданные способы рафинирования металла от меди только разрабатываются, поэтому требуется исследование новых и нестандартных подходов для решения этой задачи. Одним из возможных перспективных способов является применение экзогенных наночастиц тугоплавкой фазы (НЧТФ), обладающих развитой адсорбционной поверхностью, как реагентов для рафинирования расплавов. В настоящее время введение НЧТФ в расплавы на основе железа используется в основном для изучения инокулирующего эффекта при кристаллизации сталей и чугунов. Подробно данная литература уже рассматривалась ранее (см. лит. обзор [2,3]). Ранее [2] предложена и экспериментально подтверждена гипотеза о взаимодействии НЧТФ с ПАВ металлического расплава с последующим адсорбционным механизмом взаимодействия НЧТФ с ПАВ с образованием ансамблей Ме+(НЧТФ-ПАВ) и их удалением из металла на границу раздела фаз Ме-газ/огнеупор/шлак (подробно см. [2,3]). В результате одна часть ансамблей удаляется из металла, т.е. реализуется процесс рафинирования металла от вредных ПАВ, а другая часть ансамблей будет в дальнейшем влиять на процессы кристаллизации и механические характеристики металла. Основываясь на предложенной гипотезе, изучили поверхностно-активные свойства меди. Анализ литературы показал, что поверхностное натяжение Fe-Cu изучено достаточно полно в широком диапазоне концентраций [4], однако интервал малых содержаний, исследован недостаточно. При этом проанализированные работы показали, что медь проявляет поверхностно активные свойства в расплавах Fe, что позволило применить указанную гипотезу для процесса удаления Cu из расплавов Fe. Поэтому целью данной работы явилось, во-первых, исследование физико-химических закономерностей взаимодействия НЧТФ с ПАВ Cu в модельных расплавах Fe. Во-вторых, исследование влияния НЧТФ на поверхностные свойства расплавов Fe-Cu при малых концентрациях последней. В-третьих, изучение гетерофазного взаимодействия НЧТФ с Cu в расплавах сложнолегированной стали в зависимости от времени выдержки металла.

С помощью термодинамических расчетов проанализировали возможные процессы удаления меди из расплава. Для модельных систем Fe-Cu (0,0445 мас.%) и Fe-Cu (0,0086 мас.%) рассмотрели процесс испарения меди, а значение P_{Cu} при 1873 К было равно 0,418 Па для первой системы и 0,081 Па для второй системы. Очевидно, что количество меди, перешедшей из расплава в газовую фазу, мало. С целью исследования гетерофазного взаимодействия НЧТФ с медью в работе использовали частицы Al_2O_3 и $MgAl_2O_4$. Выбор алюмомагниевой шпинели объясняется попыткой выяснения влияния более сложной кристаллической структуры адсорбента на адсорбцию ПАВ [5]. Наночастицы Al_2O_3 получали плазмохимическим методом, а их удельная поверхность составила 36,4 м^2/г. Шпинель $MgAl_2O_4$ получили методом механохимии при обработке НЧТФ Al_2O_3 и MgO в планетарной мельнице последующим отжигом при температуре 1000 °С в течении 2 часов. Удельная поверхность $MgAl_2O_4$ была равна 24,55 м^2/г. Средний размер частиц $d_{ср.}$ (БЭТ) для Al_2O_3 и $MgAl_2O_4$ равны 41 и 65 нм, соответственно. Введение НЧТФ в жидкий расплав реализовали в виде компакта Fe(97,5%)+НЧТФ(2,5%) (подробно см. [2,3]). В качестве модельных систем использовали Fe-Cu (0,0445 мас.%) и Fe-Cu (0,0086 мас.%). Опыты с модельными сплавами провели в лабораторных условиях в вакуумной индукционной печи (ВИП) (подробно см. [2,3]). Содержание НЧТФ в расплаве после введения составляло 0,12 мас.%. Для изучения процесса удаления Cu из образцов металла коммерческого производства провели опыты с нержавеющей сталью 12Х18Н10Т производства ОАО «Металлургический завод «Электросталь» и трубной сталью 10Г2ФБ производства ОАО «Северсталь». Опыты проводились в лабораторных условиях по методике, аналогичной для бинарных систем. Содержание НЧТФ в расплаве после введения составляло 0,12 мас.% в 12Х18Н10Т и 0,06 мас.% в 10Г2ФБ. Поверхностное натяжение и плотность образцов после плавки в ВИП изучали методом большой капли. При P_{Ar} = 0,1МПа и с помощью цифрового фотоаппарата фиксировали процессы плавления образца, формирования капли и ее равновесного положения вплоть до 1700 ºС. Обработку полученных изображений реализовали с помощью ПО Drop ([2], расчет по методу Лапласа). Значения погрешности составили для поверхностного натяжения 1,5 отн.% и для плотности – 0,5 отн. %.

Анализ полученных данных с системами Fe-Cu показал, что введение НЧТФ привело к снижению содержания Cu, а степень ее удаления составила до 20 отн.% в системе Fe-Cu-Al_2O_3 и до 24 отн. % в системе Fe-Cu-$MgAl_2O_4$. Термодинамический анализ процессов удаления Cu и экспериментальные данные позволяют считать, что зафиксированное снижение является следствием гетерофазного взаимодействия НЧТФ с ПАВ-Cu и удалением ансамблей Fe+(НЧТФ-Cu). Во-вторых, сравнение зависимостей [Cu,%]=$f(\tau)$ показывает, что, введение $MgAl_2O_4$ приводит к более высокой

степени удаления Cu. Это указывает либо на более высокие адсорбционные свойства шпинели, что косвенно отмечено в [5], либо на диссоциацию наночастиц шпинели на оксиды, обладающие поверхностной энергией, отличной от энергии отдельно введенных экзогенных оксидов. Сравнили результаты с ранее полученными экспериментальными данными по удалению ПАВ – S, Sn, Sb из бинарных расплавов железа и оценили влияние данных примесей на разницу значений поверхностного натяжения (Δσ, отн.%) между чистым железом и бинарной системой при наиболее низких концентрациях примесей, указанных в работе [4]. Обнаружили корреляцию значений степени удаления ПАВ с литературными данными изменения поверхностного натяжения в системах Fe-ПАВ, что вероятно свидетельствует о взаимной связи процессов перераспределения наночастиц и ансамблей в жидком металле и переходом их на фазовые границы с поверхностно-активными свойствами исследуемой примеси.

Изучили поверхностное натяжение и плотность расплавов и показали, что введение в расплав Fe-Cu наночастиц привело к инверсии коэффициента $\partial\sigma/\partial T$, что свидетельствует об изменении поверхностных свойств расплавов. В системах с НЧТФ Al_2O_3 наблюдается возрастание значений $\partial\sigma/\partial T$ от +0,521 до +0,719 при увеличении времени выдержки во время плавки в ВИП, а в системах с НЧТФ $MgAl_2O_4$ значения $\partial\sigma/\partial T$ меняются незначительно (от +0,576 до +0,616). Это может быть связано с влиянием размера НЧТФ на образование сложных по структуре ансамблей шпинелей Fe+(НЧТФ-Cu), влияющих на их строение на поверхности расплава. Обнаружили, что после введения НЧТФ происходит уменьшение значений степени разрыхленности с увеличением времени выдержки в ВИП (в Fe-Cu-Al_2O_3 - с 1,45 до 1,28 отн.%; в Fe-Cu-$MgAl_2O_4$ - с 1,01 до 0,94 отн.%), т.е. происходит компрессия расплава, что более характерно в образцах после ввода НЧТФ $MgAl_2O_4$.

Анализ результатов со сталью 12Х18Н10Т показал, что, как и в случае с модельными расплавами, введение в металл НЧТФ Al_2O_3 привело к снижению содержания Cu на 23 отн. % при выдержке 1200 с. С учетом термодинамического анализа и опыта без введения НЧТФ, вероятно удаление Cu происходило в виде ансамблей (Fe-Me)+(Al_2O_3-Cu), которые под влиянием поверхностно адсорбционных сил перераспределялись на границе раздела фаз Ме-керамика/газ. Анализ результатов с трубной сталью 10Г2ФБ показал, что, несмотря на уменьшение количества НЧТФ Al_2O_3 до 0,06 мас.%, введение Al_2O_3 привело к снижению содержания Cu до 17 отн. %. Таким образом резюмируем, что в лабораторных опытах доказали удаление Cu из модельных бинарных сплавов и металла промышленного производства и показали, что на степень удаления примесей значительное влияние оказывают состав металла, поверхностно-активные свойства примеси и кинетика взаимодействия НЧТФ с ПАВ.

Автор благодарит Бурцева В.Т. и Самохина А.В. за помощь в работе.
Работа выполнялась по государственному заданию № 075-00746-19-00

Список литературы:

1. Шахпазов Е.Х., Зайцев А.И., Могутнов Б.М. Научные основы рафинирования стали от меди, олова и других цветных примесей. // Проблемы черной металлургии и материаловедения. 2010. № 3. С. 5 – 12.
2. Анучкин С.Н., Бурцев В.Т., Самохин А.В., Серов Г.В. Взаимодействие наноразмерных частиц Al_2O_3 и TiN с ПАВ в расплаве на основе никеля. // Физика и химия обработки материалов. 2009. №6. С. 78 – 85.
3. Анучкин С.Н., Бурцев В.Т., Самохин А.В. Исследование взаимодействия экзогенных нанофаз оксида циркония с серой и оловом в расплавах никеля. // Металлы, 2016, №6, С. 44-51.
4. Ниженко В.И., Флока Л.И. Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов. Справочник. М.: «Металлургия», 1981, 208 с.
5. Хорошавин Л.Б. Шпинелидные наноогнеупоры. Екатеринбург: УрО РАН, 2009, 600 с.

ПЕРЕРАБОТКА ТИТАНОМАГНЕТИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА МЕСТОРОЖДЕНИЯ ГРЕМЯХА-ВЫРМЕС

Атмаджиди А.С.
Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, e-mail: aatmadzhidi@imet.ac.ru

Россия занимает второе место по запасам титанового сырья в мире после Китая. Однако, больше половины запасов сосредоточена в бедных по содержанию рудах – титаномагнетитовых рудах.

Титаномагнетитовые руды на сегодняшний день используют в качестве железорудного сырья для извлечения железа и попутного компонента – ванадия. Например, в России используются низкотитанистые титаномагнетиты Качканарского месторождения используются на Нижнетагильском металлургическом комбинате с применением доменной плавки, в результате которой получают чугун и ванадиевый шлак, которые затем перерабатываются на сталь и пентаоксид ванадия. За рубежом (Китай, ЮАР, Канада и др.) реализуются две схемы переработки такого сырья – доменная плавка и электроплавка, причем последняя применяется при содержании TiO_2 более 4%. При этом независимо от технологии титан безвозвратно теряется с отвальным шлаком. В связи с этим необходима технология комплексной переработки титаномагнетитового сырья с извлечением не только железа и ванадия, но и титана. Одним из перспективным месторождений является ильменит-титаномагнетитовое месторождение Гремяха-Вырмес, при обогащении руд которого возможно получение двух концентратов – ильменитового и титаномагнетитового. Ильменитовый концентрат пригоден для дальнейшей переработки на титан и его соединения. При этом получающийся черновой титаномагнетитовый концентрат требует дополнительного обогащения. В ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН проводятся исследования по переработки высокотитанистого титаномагнетитового сырья с извлечением нескольких ценных компонентов – не только железа, но и титана и ванадия. Обогащенный титаномагнетитовый концентрат подвергают восстановлению с получением двух продуктов – чугуна и титанованадиевого шлака. Полученный гранулированный металл (1,92% C, V_2O_5 0,28%) представляет собой товарный продукт и может быть переработан в конвертерах для получения качественной стали. Шлак содержит около 40% TiO_2 и 2,7% V_2O_5, что позволяет использовать его для дальнейшей переработки с последовательным извлечением ванадия известково-сернокислотным способом и титана путем выщелачивания.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю, д.т.н. Садыхову Г. Б., а также к. т. н. Гончарову К. В.

Работа проводилась по государственному заданию № 075-00746-19-00.

ПЕРЕРАБОТКА ЗОЛ УГОЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ СОЛЯНОЙ КИСЛОТОЙ С ПОЛУЧЕНИЕМ ГЛИНОЗЕМА

Валеев Д.В.

Россия, ИМЕТ РАН, dvaleev@imet.ac.ru

Ежегодно на ТЭЦ-4 г. Омск образуется ~230 тыс. тонн золошлаковых отходов (ЗШО) после сжигания угля с Экибастузского месторождения, Республики Казахстан [1]. В этой золе содержится до 30 % оксида алюминия, что делает этот вид сырья самым перспективным в качестве альтернативы бокситам при производстве глинозема, основного материала для получения металлического алюминия. Алюминий в золе находится в виде минерала муллита, который плохо растворим в соляной кислоте. В данном исследовании впервые был использован автоклавный процесс для выщелачивания Al из ЗШО соляной кислотой.

В работе было изучено предварительное обогащение золы и дальнейшая гидрометаллургическая обработка немагнитной фракции. Обогащение включало в себя магнитную сепарацию ЗШО для отделения магнетитового концентрата в отдельный продукт. Содержание магнетита в магнитной фракции увеличилось с 5% до 13%. Флотационным способом удаляли углерод (недожег). В качестве собирателя использовали керосин и дизельное топливо, пенообразователем выступал метилизобутилкарбинол. Был определен оптимальный расход собирателя, что позволило выделить концентрат с содержанием углерода ~20%.

При выщелачивании немагнитной фракции ЗШО соляной кислотой в автоклавных условиях было изучено влияние температуры, концентрации HCl, соотношения Т:Ж и продолжительности процесса на степень извлечения алюминия в раствор. При оптимальных параметрах показатель степени извлечения алюминия в раствор превысил 90%.

Выражаю благодарность с.н.с., к.т.н. ИПКОН РАН Куниловой И.В. за помощь в проведении исследований.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-79-00305).

Список литературы:

1. Sirotyuk V.V., Lunev A.A. Magazine of Civil Engineering, 2017, 6, 3

ОБОГАЩЕНИЕ ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ МЕТОДАМИ МАГНИТНОЙ СЕПАРАЦИИ И ФЛОТАЦИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МАГНЕТИТОВОГО И УГЛЕРОДНОГО КОНЦЕНТРАТОВ

Варнавская А.Д.

Россия, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, alika.varnavskaya@mail.ru

Ежегодно на ТЭЦ-4 в г. Омск образуется ~230 тыс. тонн золы после сжигания угля. Зола является отходом угольных электростанций и складируется на золоотвалах. В летний период обезвоженная зола за счет пыления загрязняет воздух и близлежащие территории, что делает их непригодными для хозяйственного использования. Утилизация золы позволит получить ценное сырьё для металлургии, химической и строительной промышленности, а также снизить антропогенное воздействие на природу.

Исследуемая зола содержала 26,58% Al_2O_3, 61,65% SiO_2, 5,27% Fe_3O_4, до 3% несгоревшего углерода, а также оксиды натрия, магния, кальция, калия, титана и марганца. Для использования золы в качестве строительного материала необходимо удалить из нее несгоревший углерод, так как он является нежелательной примесью для цемента. Оксид железа в золе находится в виде минерала магнетита, что дает возможность отделить его в отдельную фракцию с помощью магнитной сепарации. Максимальное удаление магнетита и несгоревшего углерода из золы являлось основной задачей исследования.

Магнитная сепарация проводилась двумя методами: сухим и мокрым. Эксперименты по сухой магнитной сепарации проводились на слабом и сильном магнитном поле (0,16 и 0,25 Тл, соответственно). В слабом магнитном поле выход в концентрат составил 0,54%. В сильном поле выход в магнитную фракцию составил 35% с содержанием Fe_3O_4 - 10,5%. Мокрая магнитная сепарация была применена для увеличения содержания магнетита в концентрате. При значении индукции магнитного поля 0,06 Тл выход концентрата составил 25% с содержанием магнетита 10,77%. Увеличение индукции до 0,11 Тл повысило выход концентрата до 30%, а содержание магнетита выросло до 12,72%. Магнетит в золе находится на поверхности алюмосиликатных сфер размером 60-80 мкм в виде одиночных кристаллов от 500 нм до 1 мкм, либо объединенных в характерные агломераты, длиной до 20 мкм (рисунок 1).

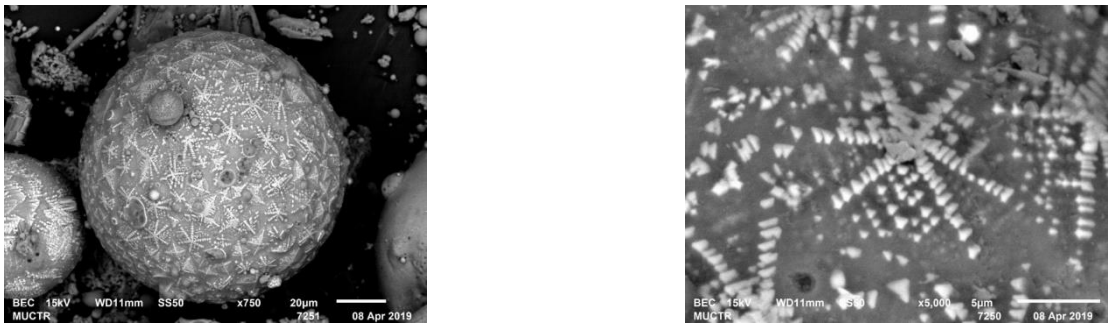


Рис.1.- Микрофотографии (СЭМ) магнетитового концентрата.

Немагнитная фракция после мокрой магнитной сепарации была использована для проведения флотации. Содержание углерода в ней составляло 3%. В качестве собирателя было выбрано дизельное топливо, метилизобутилкарбинол был взят в качестве пенообразователя. Максимальная эффективность флотации в 80,5% была достигнута при расходе дизельного топлива 12 кг/т.

Было изучено влияние крупности частиц эффективность процесса флотации. Извлечение углерода не превышало 83% с использованием крупных частиц, размером 71-100 мкм. Проведение процесса с фракцией 40–71 мкм обеспечило извлечение углерода ~99%.

Автор выражает благодарность старшему научному сотруднику лаборатории №1 ИМЕТ РАН к.т.н. Валееву Д.В., за помощь в проведении исследования и интерпретации результатов.

Работа выполнена за счет средств гранта Российского научного фонда № 18-79-00305.

ПОЛУЧЕНИЕ ЧИСТОГО ВАНАДИЯ ИЗ ШЛАМОВ ВАНАДИЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА

Гончаров К.В.

Россия, Федеральное научное бюджетное учреждение Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, e-mail: goncharov-imet@mail.ru

В России большие объемы ванадийсодержащих отходов (около 1 млн т) в виде шламов накоплены в открытых шламонакопителях производства пентаоксида ванадия на заводе компании «Евраз Ванадий-Тула». При переработке 1 т ванадиевого шлака образуется примерно 1 т шлама, содержащего более 2,0 -3,5% V_2O_5. На заводе Ванадий-Тула каждый год около 120 тыс. т шлама (по сухой массе) отправляют в шламонакопитель. В шламах значительная часть ванадия находится в растворимой форме, что создает серьезную проблему для окружающей среды, в частности для водного бассейна региона.

Учитывая большие объемы таких отходов и их экологическую небезопасность для окружающей среды, изыскание возможности утилизации и обезвреживания ванадийсодержащих отходов является актуальной задачей. По содержанию ванадия ванадиевые шламы представляют собой богатое ванадиевое сырье и могут быть эффективно использованы для извлечения ванадия. В ранее проведенных нами исследованиях [1,2] по переработке ванадиевых шламов гидрометаллургическим способом с извлечением ванадия было установлено, что в водорастворимой форме находится 3-6% V_2O_5, а при выщелачивании 3% H_2SO_4 возможно извлечь в раствор 37-51% V_2O_5 в зависимости от исходного образца шлама. Также было изучено влияние температуры и продолжительности выщелачивания на извлечение ванадия в раствор. С учетом проведенных исследований по получению чистого пентаоксида ванадия [3] предложена схема переработки отработанных ванадиевых шламов с получением чистого пентаоксида ванадия.

Принципиальная схема переработки шлама включает в себя сернокислое выщелачивание, гидролитическое осаждение с получением технического V_2O_5 и перечистку с использованием карбоната аммония. В результате был получен пентаоксид ванадия чистотой 99,26%.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований президиума РАН №39 «Фундаментальные основы и энергоэффективные, ресурсосберегающие, инновационные технологии переработки минерального сырья, утилизации промышленных и бытовых отходов» (регистрационный номер НИОКТР АААА-А18-118032690052-5)

Автор выражает благодарность заведующему лабораторией №1, д.т.н. Садыхову Г. Б., а также Атмаджиди А.С., Олюниной Т. В. за помощь в проведении исследований и обсуждении результатов.

Список литература:

1. Гончаров К.В. Извлечение ванадия из шламов ванадиевого производства // XV Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». Москва. 16-19 октября 2018 г. / Сборник трудов. –М:ИМЕТ РАН, 2018, с. 427.

2. Гончаров К.В., Садыхов Г.Б., Олюнина Т.В., Анисонян К.Г, Копьев Д.Ю. Получение чистого пентаоксида ванадия из растворов сернокислотного выщелачивания ванадиевых шлаков // Сборник материалов VII Всероссийской конференции «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды». – Чебоксары: Изд-во Чуваш. Ун-та, 2018. С. 96-97

3. Гончаров К. В. Исследование процесса очистки сернокислотных ванадатных растворов от марганца и других примесей / К. В. Гончаров, К. Г. Анисонян, Д. Ю. Копьёв, Г. Б. Садыхов // Цветные металлы. – 2017, – №2, – С. 62-67.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СУЛЬФАТИЗИРУЮЩЕГО ОБЖИГА ЦИНКОВОГО КЕКА В ПРИСУТСТВИИ СУЛЬФАТОВ ЖЕЛЕЗА

Грудинский П.И.

Россия, Москва, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН) e-mail: GruPaul@yandex.ru

В настоящее время около 95% цинка производится гидрометаллургическим методом. В этом методе после обжига цинковых сульфидных концентратов используется сернокислотное

выщелачивание огарка. Фильтрованный осадок, образующийся после выщелачивания, представляет собой цинковый кек, который содержит значительные количества цинка и меди, превосходящие их содержания в рудах. Цинк и медь в цинковом кеке находятся, в основном, в виде труднорастворимых ферритов.

В настоящей работе для перевода ферритов цинка и меди в водорастворимую форму был опробован метод сульфатизирующего обжига совместно с $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ и $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$. Возможность такой пирометаллургической переработки была проверена путём термодинамических расчётов и экспериментов на лабораторной печи.

Анализ полученных расчётных данных показал, что что для полной сульфатизации цинка и меди к 100% цинкового кека необходимо добавить не менее 84% $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ или не менее 48% $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$. Железо во всех случаях переходит в нерастворимый в воде гематит Fe_2O_3. Результаты расчётов были проверены экспериментально на лабораторной печи с использованием смесей со значительным избытком сульфатов цинковых по сравнению с расчётными значениями. После обжига было выполнено водное выщелачивание полученных образцов. Показано, что степень извлечения цинка и меди достигла 99,5% и 89,1% соответственно, тогда как в выщелоченном остатке остаётся более 97,4% железа.

Полученные результаты показали высокую эффективность сульфатизирующего обжига с использованием сульфатов железа для превращения цинка и меди из феррита в водорастворимую форму. Предложенный подход может быть использован для переработки цинкового кека и других материалов, содержащих цинк и медь в виде труднорастворимых ферритов.

Работа выполнена по программе Президиума РАН №39 - № АААА-А18-118031490126-8

Выражаю благодарность зав. лаб. №3, к.т.н. Дюбанову В.Г. за помощь при выполнении данной работы.

МИКРОСТРУКТУРА СПЛАВА Nd-Fe-B, ОБРАБОТАННОГО ПО МЕТОДУ STRIP-CASTING

Дормидонтов Н.А.

Россия, Федеральное научное бюджетное учреждение Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, ontip@mail.ru

Гистерезисные свойства магнитов на основе nd-fe-b, в частности высококоэрцитивных магнитов, в значительной степени определяются микроструктурой исходного сплава. Обработка расплава nd-fe-b по методу стрип-кастинг является оптимальным процессом, позволяющим получить сплав с мелкозернистой фазой $nd_2fe_{14}b$ и равномерным распределением фазы богатой неодимом (nd-rich фаза). Основными преимуществами использования исходного сплава стрип-кастинг при при производстве постоянных магнитов является возможность достижения в них высокой степени магнитной текстуры, оптимального содержания редкоземельных металлов, высокого содержания основной магнитной фазы и, за счет этого, высоких гистерезисных характеристик. За счет высокой скорости охлаждения в процессе затвердевания сплава предотвращается образование дендритов первично-кристаллизующейся фазы α-fe и формирование неравномерного распределения избыточного неодима. Сплав после обработки по методу стрип-кастинг имеет структуру, состоящую из удлиненных зерен микронного размера и nd-rich фазы. В последующем сплав подвергается водородной обработке для охрупчивания и в качестве основного компонента порошковой смеси используется при производстве магнитов методом порошковой металлургии.

Целью данной работы являлось получение нелегированного сплава Nd-Fe-B с пониженным содержанием неодима (32 мас. %) и исследование его микроструктуры и распределения компонентов для возможности его последующего использования для получения магнитов с использованием различных систем легирования и формирования их свойств методами зернограничной диффузии и зернограничного структурирования.

Сплав стрип-кастинг исходного состава (масс. %) Nd-32.0, B-1.0, Fe-ост. был получен с использованием неодима чистотой 99.5 мас.%, железа (99.9 мас. %) и ферробора Fe80B20 (масс. %) с использованием оборудования Остравского технического университета (Чехия). Исходные компоненты плавились в индукционной печи в атмосфере высокочистого аргона. Сплав охлаждался при скорости движения охлаждающей поверхности 1.5 m/s. Были получены пластины сплава толщиной 0.4-0.7 мм и шириной 10-15 мм. Микроструктура пластин со стороны контактной и свободной поверхностей и в поперечном сечении исследовалась с помощью электронного микроскопа FEI QUANTA 450 FEG,

оборудованного приставкой для микроанализа EDS (рис. 1). Показано формирование структуры различной степени дисперсности в зависимости от скорости охлаждения. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, локального микроанализа и рентгеновского картирования показано формирование требуемой оптимальной структуры, а именно, наличие основной магнитной фазы $Nd_2Fe_{14}B$ и фазы Nd-rich, а также обнаружено присутствие в сплаве алюминия (до 0.2 мас. %, технологическая примесь) и областей, обогащенных бором (рис. 2.) и связанных с образованием примесной фазы $Nd_{1.1}Fe_4B_4$ (наличие которой показано также данными ДТА).

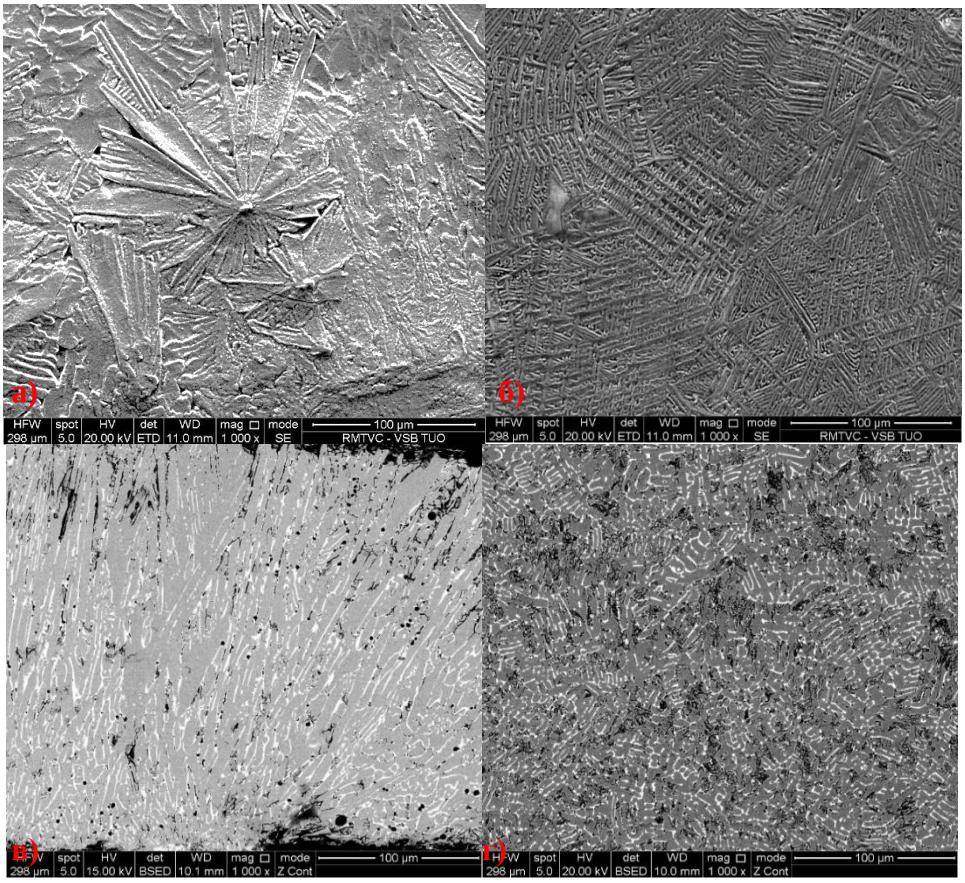


Рис. 1. - Микроструктура сплава стрип-кастинг: (а) контактная поверхность, (б) свободная поверхность; (в) поперечное и (г) продольное сечение (вдоль и поперек направлению теплоотвода).

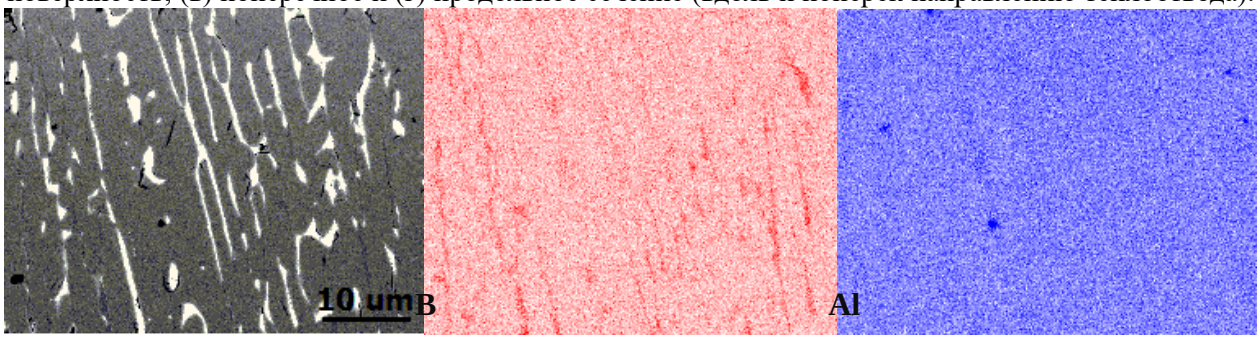


Рис. 2. - Данные микроанализа для сплава стрип-кастинг Nd-Fe-B: изображение поверхности и распределение бора и алюминия.

Работы выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования (соглашение № 14.616..21.0093 (уникальный идентификатор RFMEFI61618X0093) и проекта LTARF18031.

Выражаю благодарность чл.-корр. РАН д.т.н. Бурханову Г.С., к.т.н. Кольчугиной Н.Б. и к.ф.-м.н. Дормидонтову А.Г. за полезные дискуссии, замечания и советы в процессе выполнения работы.

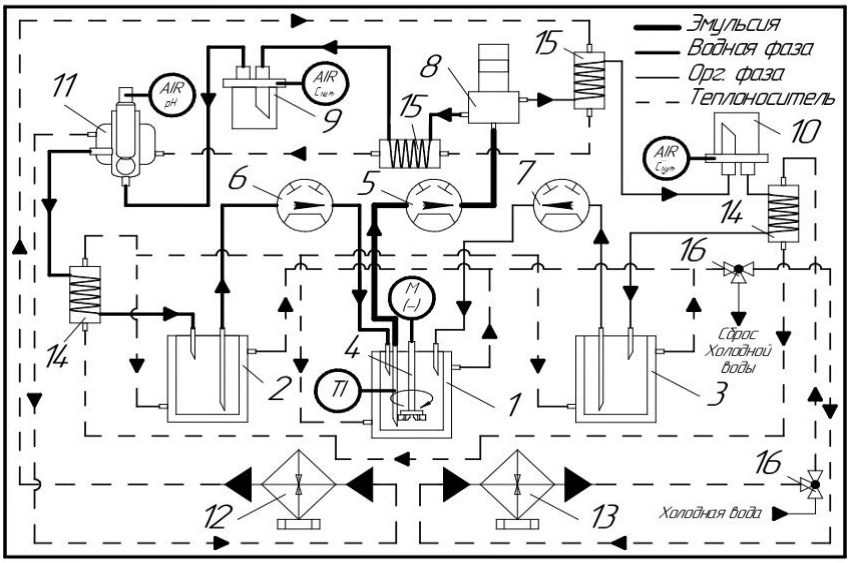
НОВЫЙ ПОДХОД К ИЗУЧЕНИЮ РАЗДЕЛЕНИЯ ПАРЫ ND/PR ЭКСТРАКЦИЕЙ С МОНО-2-ЭТИЛГЕКСИЛОВЫМ ЭФИРОМ 2-ЭТИЛГЕКСИЛФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ (P507) В НЕСТАЦИОНАРНЫХ УСЛОВИЯХ

Дорожко В.А.

Россия, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), dorozhko.ti@gmail.com

Ранее нами сделаны сообщения о возможности применения нестационарного режима экстракции для интенсификации процессов разделения пары редкоземельных элементов. Представлена схема разработанной и построенной нами установки, позволяющей в режиме «реального времени» отслеживать влияние на экстракцию температуры. С помощью простейшего варианта установки зарегистрировано увеличение на 65 % величины фактора разделения пары Nd/Pr ($\beta_{Nd/Pr}$) с 1,7 до 2,8 единиц [1].

За последние полгода нами были внесены серьезные изменения в схему установки, направленные на увеличение возможностей получения большего количества информации о прохождении процесса в экстракционной системе. Добавлена линия измерения концентрации металлов в потоке экстракта. Схема установки представлена на рисунке 1.



1 – реактор с рубашкой; 2,3 – емкости-накопители с рубашкой для водной и органической фаз, соответственно; 4 – механическая мешалка ИХТЦ «Русредмет»; 5 – перистальтический насос-дозатор эмульсии Gilson; 6,7 – перистальтические насосы-дозаторы водной и органической фаз Watson-Marlow, соответственно; 8 – центробежный экстрактор-сепаратор ЭЦ-33 НИКИМТ; 9,10 – проточные кюветы спектрофотометров для анализа водной и органической фаз, соответственно; 11 – проточная ячейка для измерения pH; 12 – термостат Julabo для охлаждения потоков перед анализом; 13 – термостат Julabo для разогрева системы в реакторе; 14,15 – 100 мм змеевиковые теплообменники; 16 – трехходовой кран L-образный. TIR – температурный датчик DS18B20, сопряженный с микроконтроллером Arduino UNO; AIR – потенциометр Thermo Orion 720p / однолучевой автоматический спектрофотометр СФ-2000 ОКБ «Спектр».

Рис. 1 – принципиальная схема автоматизированной экспериментальной установки изучения кинетики жидкостной экстракции.

Ряд экспериментов, проведенных на установке, был направлен на определение условий выведения системы в нестационарное состояние, при котором в полной мере проявляется кинетический эффект конкурирующего ионного обмена Nd и Pr по уравнению (1).

$$Ln^{3+} + 6\overline{HA} \rightarrow \overline{Ln(HA_2)_3} + 3H^+ \quad (1)$$

где Ln^{3+} - катионы редкоземельного металла, $\overline{HA}$ – мономер P507.

Было определено, что реакция (1) эндотермична, поэтому температурное воздействие имеет положительный эффект – с ростом температуры коэффициент распределения (D) элементов возрастает.

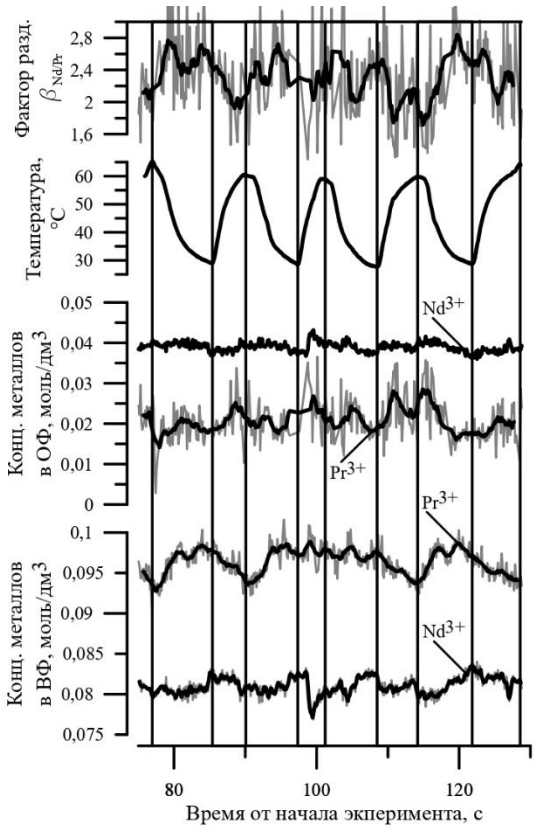


Рис. 2 – результаты эксперимента изучения влияния температурного воздействия на равновесную экстракционную систему.

На рисунке 2 приведены временные профили концентрации металлов в водной и органической фазах, температуры в реакторе и мгновенного фактора разделения $\beta_{Nd/Pr}$. Так, при разогреве до 60 °C системы, предварительно выведенной на равновесие при комнатной температуре, органическая фаза насыщается по Pr^{3+} и Nd^{3+}. При снижении температуры, в первую очередь, лучше экстрагируемый компонент (Nd,) будет способствовать реэкстракции хуже экстрагируемого компонента и переходить в водную фазу с запаздыванием по отношению ко второму компоненту (Pr). При изменении температуры в реакторе с амплитудой, не допускающей реэкстракции хорошо экстрагируемого компонента, можно добиться разделения элементов в нестационарных условиях.

Равновесная органическая фаза остается обогащенной по Nd – фактор разделения пары увеличивается. На графике на рисунке 2 зарегистрировано увеличение $\beta_{Nd/Pr}$ от 1,6 до 2.5 единиц в условиях эксперимента.

Из графика на рисунке 2 видно, что концентрация Nd^{3+} водной фазе изменяется с равной температурному колебанию частотой и не совпадает с фазой изменения Pr. Это согласуется с нашими предположениями о механизме экстракции, описанными выше. Концентрация Nd остается почти постоянной, в то время как для Pr присутствуют хорошо-заметные изменения для обоих фаз. Спектрофотометрическое определение концентрации металлов в фазах в проточном режиме позволяет получать мгновенные значения фактора разделения и получать данные об изменении состава системы в режиме «реального времени».

Выражение благодарностей:

Моему научному руководителю Афонину Михаилу Александровичу – к.х.н., доценту кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе Санкт-Петербургского государственного технологического института

Список литературы:

1. Дорожко, В.А. Афонин, М.А. Исследование колебательной экстракции в системе $PrCl_3 – NdCl_3 – H_2O$ – Р507 – ТБФ – Isopar-l // Химия и химическое образование XXI века: сборник материалов V Всероссийской студенческой конференции с международным участием, посвященной

Международному году Периодической таблицы химических элементов – СПб.: Изд-во РГПУ им. А.И. Герцена, 2019. – С. 107 – 108. (25 – 29 марта 2019 года)

АНАЛИЗ ЗАГРЯЗНЕННОСТИ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИМИ ВКЛЮЧЕНИЯМИ ТРУБНОЙ МАРКИ СТАЛИ

Елистратов А.Ю.

Москва, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет „МИСиС"» (НИТУ «МИСиС»),

Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова РАН, e-mail: Tony.yem1994@gmail.com

На сегодняшний день к трубным маркам стали предъявляют высокие требования по содержанию в них неметаллических включений (НВ). Наличие неметаллических включений приводит к снижение качества металла [1-0]. Неметаллические включения являются причиной «зарастания» сталеразливочных стаканов, что ухудшает технологичность производства [2-5].

Задачей настоящего исследования был анализ технологии внепечной обработки трубной стали марки К56 с целью определения причин образования неблагоприятных неметаллических включений.

В данной работе проведен анализ паспортов плавок и отобраны пробы металла на этапах внепечной обработки и разливки трубной марки стали К56. Отобранные пробы металла были проанализированы и выделены основные типы неметаллических включений, образующихся в металле во время внепечной обработки.

Для определения общей концентрации кислорода и количества неметаллических включений в отобранных пробах металла был использован метод фракционного газового анализа (ФГА). График содержания кислорода в различных типах НВ в пробах металла, отобранных на этапах внепечной обработки и разливки стали, показан на рисунке 1.

Экспериментально установлено, что преобладающее количество неметаллических включений в своем составе содержат Al_2O_3 и CaO.

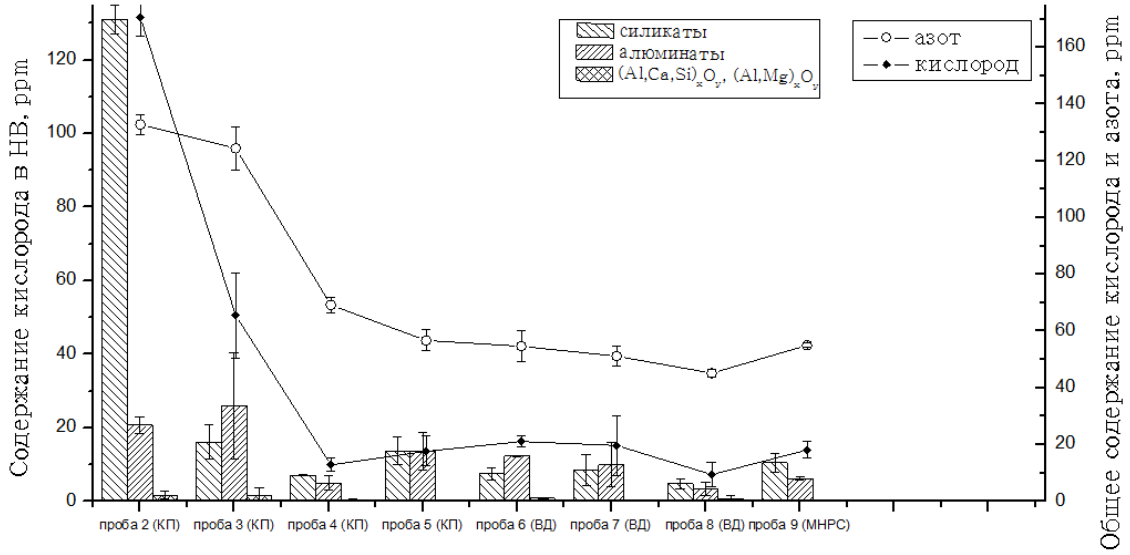


Рис. 1.- График изменения концентрации кислорода в различных НВ в отобранных образцах металла

По полученным результатам фракционного газового анализа видно, что в исследуемых образцах стали присутствуют наиболее неблагоприятные для трубной марки стали неметаллические включения, способные вызывать растягивающие напряжения и провоцировать сероводородное растрескивание, а именно алюминаты, алюмо- силикаты и алюмосиликаты кальция. Предположительно, основной причиной повышенного образования неметаллических включений в металле является избыточный ввод алюминия в расплав, особенно в последние минуты обработки металла на агрегате ковш- печь. Избыточный алюминий взаимодействует с растворенным кислородом в стали, тем самым образуя алюминаты и алюмосиликаты, которые не успевают удалиться из расплава.

Происходит увеличение содержания неметаллических включений и азота на этапе вакуумирования и разливки, что свидетельствует о вторичном окислении металла.

Выводы

Показано, что в исследуемых образцах стали присутствуют наиболее неблагоприятные для трубной марки стали неметаллические включения, способные вызывать растягивающие напряжения и провоцировать сероводородное растрескивание, а именно алюминаты, алюмо- силикаты и алюмосиликаты кальция.

Концентрация азота в стали увеличивается на разливке, что говорит о возможном вторичном окислении металла на установке вакуумной дегазации стали и разливке. Вторичное окисление металла так же провоцирует рост неметаллических включений в стали даже после вакуумирования металла.

Для предотвращения вторичного окисления и модифицирования включений необходимо провести обработку кальцием, организовать защиту струи металла инертным газом, организовать уплотнения между сталеразливочными и промежуточными ковшами.

Автор работы выражает благодарность чл.-корр. РАН Григоровичу К.В. и Комоловой О.А.

Список источников:

1.Морозова Т. В. Влияние технологии производства стали на однородность структуры и загрязненность неметаллическими включениями с целью повышения надежности магистральных трубопроводов. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. Москва 2012 г. 133 с.
2. Зайцев А. И., Родионова И. Г., Семернин Г.В. // Металлург.- 2011.- №2.- С. 4-6
3.Pampa Ghosh, Chiradeep Ghosh and R. K. Ray. Precipitation in Interstitial Free High Strength Steels. ISIJ International. 2009, Vol. 49, no. 7, pp. 1080 – 1086
4. Rob Dekkers, Ph.D. Thesis, Katholieke Universiteit Leuven, Leuven, Belgium: 2002
5. F. Tehovnik, J. Burja, B. Arh, M. Knap. Submerged entry nozzle clogging during continuous casting of al-killed steel. METALURGIJA. – 2015 – no. 54 (2), pp. 371 – 374

АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ КОРРОЗИОННОСТОЙКОЙ СТАЛИ МАРКИ 08Х18Н10Т В УСЛОВИЯХ ПРЕДПРИЯТИЯ ПАО «РУСПОЛИМЕТ»

Жемков А.А.

[a] *Россия, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (НИТУ «МИСиС»),*

[b] *Россия, Институт металлургии и материаловедения имени А. А. Байкова РАН,*

e-mail: zhemkov96@mail.ru

Коррозионностойкими или нержавеющими сталями называют стали, которые отличаются высоким сопротивлением против коррозии в атмосферных условиях и газовых средах, в речной и морской воде, а также в солевых, щелочных и кислотных растворах. Основным легирующим элементом в нержавеющих сталях, предоставляющим устойчивость к коррозии является хром, который образует на поверхности металла защитную окисную плёнку. Противодействие сталей к коррозии зависит непосредственно от содержания в ней хрома. Так при концентрации 12 % хрома и выше сталь является нержавеющей в обычных и слабоагрессивных средах, а при концентрации хрома 17 % и более в средах гораздо агрессивнее. На нержавеющие стали вредное воздействие оказывает углерод, поскольку он связывает хром из расплава в карбиды и таким образом снижает их коррозионную стойкость [1,2].

В России производство и потребление коррозионностойких сталей за последние годы имеет положительную динамику, а также по данным предыдущих лет было выявлено, что внутреннее производство таких сталей превышает объем импортных поставок. Почти половину отечественного рынка нержавеющих сталей занимает ВМК «Красный Октябрь». Также крупное производство наблюдается на ЭМЗ в Златоусте, заводах «Ижсталь», «Электросталь» и Челябинском МК [3].

В данной работе для рассмотрения была выбрана марка стали 08Х18Н10Т, которая является одной из самых распространенных и используемых. Сталь 08Х18Н10Т аустенитного класса, имеет высокую коррозионную стойкость, прочность и пластичность, свариваемостью, а также является немагнитной. Применяется для изготовления тонколистового проката, бесшовных труб, поковок деталей машиностроения, деталей химической аппаратуры, работающих в средах повышенной агрессивности и других[4,5,6].

В ходе работы был собран и проанализирован массив паспортов плавок, а также пробы металла со шлаком по всей технологической цепочке (ДСП- АКП- ВКР- Разливка)

Выполнен анализ существующей технологии производства коррозионностойкой марки стали 08Х18Н10Т с целью повышения качества производимого металла и снижение затрат на его производство на предприятии ПАО «Русполимет». Исследование отобранных проб металла показало наличие большого количества алюминатов. Разработана рациональная, энергоэффективная и ресурсосберегающая технология производства, позволяющую получить сталь марки 08Х18Н10Т с низким содержанием неметаллических включений.

Автор работы выражает благодарность чл.-корр. РАН Григоровичу К.В. и Комоловой О.А.

Список литературы:

2. Y. Kishimoto. Stainless Steel Production Technologies at Kawasaki Steel. Kawasaki steel technical report.May 1999.
3. HJ Cross, J Beach, LS Levy, S Sandhra, T Sorahan, C McRoy. Manufacture, processing and use of stainless steel. University of Birmingham.2009
4. Pekka Erkkila. Trends & challenges in the stainless steel industry. July 2017
5. Yoshiaki Yamade, Atsuhiko Kuroda, Masayuki Shibuya, Ken Takanashi. Product Lineup and Development of Specialty Stainless. Nippon Steel, July 2014
6. Satoshi Ikeda. Technical Progress of Stainless Steel and Its Future Trend.Nippon Steel. September 2010.
7. Ettwig H.H. High performance stainless steel. American Society Of Metals. 2008.
8. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-29-24146 мк.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК СОЛЕЙ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ НА ПРОЦЕСС ТВЕРДОФАЗНОГО КАРБОТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ КРАСНОГО ШЛАМА

Закунов А.С.
Россия, ИМЕТ РАН, az437@yandex.ru

При производстве глинозема из бокситов методом Байера образуются щелочной остаток, называемый красным шламом. В нем содержатся ценные компоненты, такие как железо, алюминий, титан, кальций, скандий и другие. При этом их содержание достаточно для рассмотрения красных шламов в качестве сырья для их извлечения.

На данный момент на территории Российской Федерации накоплено около 600 млн. т красных шламов при ежегодном приросте около 7 млн. т. Во всем мире количество этих отходов составляет около 4 млрд. т. В настоящее время отсутствует эффективная схема переработки красных шламов и в рециклинг вовлекается только около 10 %. Комплексная переработка этих отходов с максимальным извлечением ценных компонентов является важной задачей как с точки зрения расширения ресурсной базы для производства этих металлов, так и с точки зрения решения проблем окружающей среды в местах складирования красного шлама. Опасность размещения этих отходов в шламохранилищах обусловлена их высокой щелочностью, а также содержанием в них мышьяка и хрома. Хранение шламов в жидком виде несет в себе дополнительную опасность попадания токсичных веществ в грунтовые воды и, как следствие, поражение обширных площадей сельскохозяйственных земель и населенных пунктов.

В красных шламах может содержаться до 60 % Fe_2O_3, что позволяет рассматривать их как потенциальное сырье для получения железа. Однако использовать шлам напрямую для производства железосодержащих продуктов не представляется возможным из-за сложного многокомпонентного состава, высокой дисперсности, сильной влажности и присутствия щелочи. Наиболее перспективным способом извлечения железа из этих отходов следует считать метод твердофазного карботермического восстановления. В этом процессе твердые частицы железа образуются путем восстановительного обжига шлама при низких температурах, минуя образование жидкой фазы. При этом при восстановлении до 600 °С возможно получение магнетита, а до 1100 °С и выше – металлического железа. Полученные частицы восстановленного железа можно отделить от остальных составляющих шлама магнитной сепарацией. Преимуществами этой технологии являются низкие энергетические

затраты, получение малоуглеродистого железа, а также возможность использования дешевых низкокачественных восстановителей.

Однако трудности реализации этого метода заключаются в том, что зерна железа слишком малы для их эффективного отделения в магнитном поле. Решением этой проблемы может служить добавка в восстанавливаемую шихту солей щелочных металлов, которые положительно влияют на рост частиц железа. Также положительный эффект может быть достигнут добавкой железосодержащих частиц в качестве центров роста железной фазы, вокруг которых будут собираться зерна восстановленного железа, образуя тем самым более крупные частицы.

В ходе реализации работы была проведена серия экспериментов, в каждый из которых входил восстановительный обжиг, определение степени металлизации и анализ шлифов на оптическом микроскопе. В образцах, содержащих добавки солей щелочных металлов и центров роста железной фазы, заметен рост зерен железа, в сравнении с образцами без добавок. Положительное воздействие на степень восстановления и размер зерен железа напрямую зависит от совокупности таких факторов, как температурный режим, время выдержки и количество вводимых добавок. В ходе исследования получены результаты, которые позволяют определить оптимальный режим восстановления.

Выражение благодарности: зав. лабораторией №3, к.т.н. Дюбанову В. Г. и профессору НИТУ МИСиС, д.ф.-м.н. Петелину А.Л.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-24186.

РЕЦИКЛИНГ ОТХОДОВ АЛЮМИНИЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Зиновеев Д.В.

Россия, ИМЕТ РАН, ZinoveevIMET@yandex.ru

Алюминиевая промышленность является серьезным загрязнителем окружающей среды. Так при получении глинозема методом Байера образуется высокотоксичный остаток – красный шлам. В настоящее время в России в отвалах уже накоплено более 600 млн т этих отходов [1], а во всем мире около 4 млрд. т. [2]. При рафинировании вторичного алюминия от примесей образуется большое количество солевых алюминиевых шлаков, которых складировано в нашей стране более 5 млн. т. Эти отходы содержат в своем составе значительно количество щелочи и других токсичных компонентов и поэтому их складирование потенциально опасно для окружающей среды. С другой стороны, присутствие в обоих отходах таких ценных элементов как железо, алюминий, титан и скандий позволяет рассматривать их в качестве техногенного сырья.

В настоящее время предложено большое количество способов рециклинга красных шламов и солевых алюминиевых шлаков, но до сих пор эти отходы в основном складируются на полигонах. Это связано с низкой рентабельностью предложенных технологий и трудностями со сбытом получаемой продукции. В настоящей работе предложен способ совместного рециклинга красных шламов и солевых алюминиевых шлаков путем восстановительной плавки с извлечением железа и получением высокоглиноземистых шлаков, которые можно использовать для получения специальных цементов.

Химические составы красного шлама Уральского алюминиевого завода и солевого алюминиевого шлака ООО НПП «Проминвест» после предварительного удаления щелочей представлены в таблице 1.

Табл. 1. - Химические составы обесщелоченных красного шлама и солевого алюминиевого шлака

Компонент	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	CaO	Na_2O	TiO_2	MgO	P	S
Солевой алюминиевый шлак	12.0	65.0	5.26	2.75	0.75	0.64	7.00	0.12	12.0
Красный шлам	36.9	11.8	8.71	23.8	0.27	3.54	1.01	0.42	0.17

Из таблицы 1 видно, что красный шлам содержит более 35% Fe_2O_3, а солевой алюминиевый шлак более 65% Al_2O_3. Известно [3], что основным минералом глиноземистых цементов, который придает им гидравлические свойства, является моноалюминат кальция, поэтому корректировка состава шлака

в процессе восстановительной плавки красного шлама путем добавки солевого алюминиевого шлама позволяет получать шлаки с повышенным содержанием этого минерала. Такие шлаки обладают способностью к быстрому набору прочности в условиях гидравлического твердения.

Восстановительные плавки смеси обесщелоченных красного шлама и солевого алюминиевого шлака в лабораторный печи Тамма в интервале температур 1450-1650 ºС показали, что таким способом могут быть получены легко разделяемые металл и высокоглиноземистый шлак. Полученные металл и шлак были исследованы электронномикроскопическим, рентгенофазовым и химическими методами анализа.

Выражаю благодарность зав. лабораторией №3, к.т.н. Дюбанову В. Г.

Работа выполнялась по государственному заданию № 075-00746-19-00

Список литературы:

1. Ошуркова И. Поставили на красное. [Электронный ресурс] Российская газета – Экономика УРФО. 2018. №9 (7472). 17 января. URL: https://rg.ru/2018/01/17/reg-urfo/kitajcy-postroiat-na-urale-zavod-po-pererabotke-opasnyh-othodov.html (дата обращения: 18.03.2019)

2. Kaussen F., Friedrich B. Reductive smelting of red mud for iron recovery. Chemie Ingenieur Technik. 2015, vol. 87, no. 11, pp. 1535–1542.

3. Рояк С.М. Специальные цементы. Учебное пособие для ВУЗов / Рояк С.М., Рояк Г.С., – 2е изд., перераб. и доп., М.:Стройиздат, 1983.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ВАНАДИЯ И НИКЕЛЯ ИЗ ЗОЛ ТЭС ОТ СЖИГАНИЯ МАЗУТА

Кашеков Д.Ю.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова, e-mail: deniskashekov@mail.ru

На сегодняшний день в шламохранилищах различных ТЭС России накоплено десятки тыс. т зол от сжигания мазута, которые содержат большое количество ванадия и никеля, некоторые соединения которых являются токсичными, что делает такие золы экологически опасными отходами. С другой стороны, золы ТЭС являются перспективным источником ванадия и никеля. Зола с Конаковской ГРЭС содержит около 7,8% ванадия, и 0,6% никеля, и её переработка является не только экологически необходимой задачей, но и может быть экономически целесообразной благодаря извлечению ценных компонентов.

Химический состав золы представлен в табл. 1. Согласно данным РФА, основной фазой в российской золе является магнетит Fe_3O_4. Большая часть ванадия в золе распределена между V_3O_5 (смесь оксидов VO_2 и V_2O_3) и шпинелью $VO{\cdot}Fe_2O_3$ в приблизительном соотношении V_3O_5:($VO{\cdot}Fe_2O_3$)=1,5:1. Из-за низкого содержания никеля сложно точно определить, в каких точно формах он находится. Предположительно, он находится в виде карбида Ni_3C и оксида NiO. Также обнаружены такие фазы, как SiO_2, значительная часть которого представлена кристаллическим кварцем, муллит $3Al_2O_3{\cdot}2SiO_2$, небольшое количество сложных силикатов Na, Mg, Al, Ca и гётит FeOOH.

Табл. 1.- Содержание основных компонентов в золе.

FeO	NiO	MnO	Na_2O	CaO	MgO	Cr_2O_3	Al_2O_3	V_2O_5	SiO_2	SO_3	C	ППП	Всего
57,86	0,58	0,04	0,36	3,40	0,70	0,01	2,72	7,82	9,05	5,94	4,23	6,3	99,2

Исходя из химического и фазового состава золы, ванадий и никель могут находиться как в водо-, так и кислоторастворимых соединениях. При водном выщелачивании в течение 60 мин при соотношении Т:Ж = 1:20. степени извлечения ванадия и никеля из золы составляет 1,9% и 0,5% соответственно, что подтверждает экологическую опасность таких отходов. Результаты гидрометаллургического разложения раствором 3% серной кислоты показали, что степень извлечения ванадия и никеля составляет 55,1% и 71,2% соответственно, что связано с хорошей растворимостью VO_2 и NiO в серной кислоте.

Для более полного извлечения ванадия необходимо применение окислительного обжига с добавкой Na_2CO_3 для перевода основных количеств V_2O_3 и VO_2 в форму V_2O_5 с последующим

образованием водорастворимых ванадатов натрия. После обжига провели последовательное водное (80°С, 60 мин, Т:Ж = 1:20) и кислотное (20°С, 60 мин, 3% H_2SO_4, Т:Ж = 1:20) выщелачивание.

Результаты исследования влияния продолжительности процесса окислительного обжига на степень извлечения ванадия и никеля представлены на рис. 1. Условия обжига: 350°С, 20% добавка Na_2CO_3. Установлено, что оптимальная продолжительность окислительного обжига составляет 60 мин, а дальнейшее увеличение не приводит к росту степени извлечения ванадия и никеля.

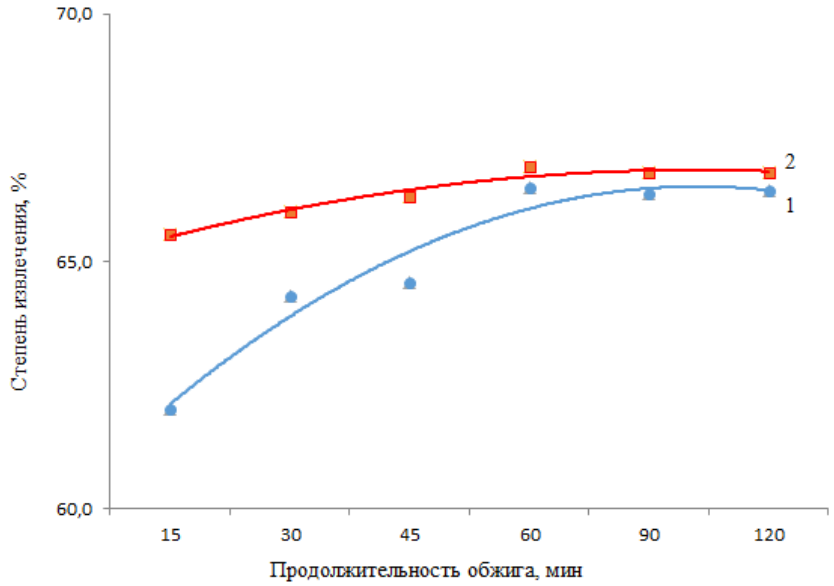


Рис. 1.- Исследование влияния продолжительности окислительного обжина степень извлечения: 1 – ванадия, 2 – никеля.

Далее была исследована возможность применения влажного смешивания золы и соды. Такое смешивание позволит интенсифицировать процессы образования ванадатов натрия за счёт значительного увеличения площади поверхности контактов компонентов. Из полученных результатов (табл. 2) видно, что при использовании влажного смешивания суммарная степень извлечения ванадия повышается с 69,0% до 76,6%. Степень извлечения никеля также повышается с 40,5% до 59,0%.

Табл. 2.- Исследование влияния типа смешивания шихты на степень извлечения ванадия и никеля. Условия обжига: 350°С, 50% добавка Na_2CO_3.

Тип смешивания	Извлечение V, %			Извлечение Ni,%
	Водное	Кислотное	Всего	
Сухое	51,3	18,5	69,0	40,5
Влажное	54,1	22,4	76,6	59,0

Автор объявляет благодарность научному руководителю Лысаковой Е.И., а также коллективу лаб. №1 ИМЕТ РАН за помощь в проведении экспериментов и обсуждении результатов.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований президиума РАН №39 «Фундаментальные основы и энергоэффективные, ресурсосберегающие, инновационные технологии переработки минерального сырья, утилизации промышленных и бытовых отходов» (регистрационный номер НИОКТР АААА-А18-118032690052-5).

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ КОАГУЛЯНТОВ НА ОСНОВЕ МИНЕРАЛЬНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В ПРОЦЕССАХ ОЧИСТКИ ВОДЫ

Кузин Е.Н.

Россия, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, e.n.kuzin@mail.ru

Одним из наиболее распространенных способов очистки воды от дисперсных частиц является коагуляция. В настоящее время широкое распространение получили коагулянты на основе соединений

алюминия и железа. Несмотря высокую эффективность и низкую стоимость, данным реагентам присущи определенные недостатки. Так, например, соединения алюминия работают в узком диапазоне pH (6,0 – 8,0) и неэффективны при низкой температуре воды, а соединения железа образуют значительные объемы труднофильтруемого осадка [1].

Перспективным направлением борьбы с данными недостатками является получение комплексных коагулянтов на основе минерального сырья. Алюмокремниевый флокулянт-коагулянт – продукт сернокислотной переработки нефелинового концентрата. Данный реагент сочетает в себе свойства коагулянта (соединения алюминия) и флокулянта (активная кремниевая кислота) и при высокой эффективности и низкой стоимости значительно превосходит традиционные реагенты. К сожалению, низкое содержание активного компонента и склонность реагента к поликонденсации (гелирование) препятствуют широкому распространению реагента [2].

Альтернативным реагентом являются комплексные титансодержащие коагулянты. Из литературных данных известно, что добавка соединений титана к традиционным алюминий или железосодержащим коагулянтам позволяет существенно повысить эффективность очистки и лишить комплексный реагент недостатков, присущих чистым коагулянтам [3-5].

Основной целью работы являлась оценка возможности получения комплексных коагулянтов из ильменитового концентрата. В основу предлагаемого метода была положена сернокислотная технология получения пигментного диоксида титана из химически активного ильменита ($FeTiO_3$).

По литературным данным содержание соединений титана в составе комплексного коагулянта может изменяться от 5 до 30 % масс в пересчете на TiO_2, а, следовательно, необходимо предусмотреть возможность варьирования содержания соединений титана в процессе производства комплексного коагулянта [4].

Образцы ильменитового концентрата Иршанского (33,5 % Fe, 31,6 % O, 34,9 % Ti) вскрывали концентрированной (80-85%) серной кислотой при различном соотношении Т: Ж (г: мл) и температуре (180 °C) в течение 6 часов. Процесс разложения ильменита серной кислотой протекает по реакции 1.

$$FeTiO_3 + 2\ H_2SO_4 = TiOSO_4 \cdot H_2O + FeSO_4 \cdot H_2O \qquad (1)$$

Для синтеза комплексного коагулянта в полученные сернокислые растворы при интенсивном перемешивании вводили водную суспензию гидроксида алюминия до достижения концентрации кислоты 45 - 50 масс. %.. Процесс вели при поддержании при поддержании температуры реакционной смеси в интервале 80 – 90 °C, с целью предотвращения преждевременного затвердевания продукта и повышения степени нейтрализации.

Расчет массы гидроксида алюминия проводили в соответствии с реакцией (2) образования 18-водного кристаллогидрата сульфата алюминия и максимальной нейтрализации свободной серной кислоты. При последующем охлаждении полученный раствор сульфата алюминия самопроизвольно затвердевал в процессе химической дегидратации [14].

$$Al(OH)_3 + H_2SO_4 + 12\ H_2O = Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O \qquad (2)$$

В полученных образцах методом гравиметрического анализа определяли количество нерастворимой части (%). Содержание водорастворимых соединений определяли с использованием атомно-эмиссионного спектрометра с СВЧ связанной плазмой «СпектроСкай». Данные о количественном составе комплексных коагулянтов в пересчете на продукты кристаллизации приведены в таблице 1.

Табл. 1. - Химический состав образцов полученных из ильменитового концентрата

Т: Ж	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$,% масс.	$TiOSO_4 \cdot H_2O$, % масс.	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$, % масс.	Нерастворимая часть, % масс.
1:2	69,3	14,5	12,5	3,7
1:4	85,0	6,8	5,8	2,4
1:6	90,3	4,4	3,8	1,5

Из данных таблицы 1 видно, что увеличение соотношение Т:Ж на стадии вскрытия ильменита позволяет варьировать содержание модифицирующей добавки соединений титана в конечном продукте. Наличие в составе полученного продукта соединений железа окажет положительный эффект на процесс коагуляционной очистки [1].

Образец комплексного коагулянта, полученный при соотношении Т: Ж 1:6 испытывали ан реальной сточной воде машиностроительного производства Московской области. Эффективность очистки оценивали по остаточным показателям содержания взвешенных веществ, соединений железа и нефтепродуктам. Исходный сток содержал взвешенных веществ - 196 мг/л, общего железа - 11,3 мг/л, нефтепродуктов - 4,76 мг/л, pH – 6,98. Пробную коагуляцию проводили на лабораторном флокуляторе VELP. Время быстрого перемешивания – 2 минуты, фаза хлопьеобразования – 8 минут, время седиментации – 30 минут. Определение содержания нефтепродуктов проводили на ИК - концентратомере КН-2М с экстракцией четыреххлористым углеродом. В качестве образца сравнения был выбран традиционный коагулянт – сульфат алюминия. Данные по эффективности очистки сточной воды приведены в таблице 2.

Табл- 2. Остаточные концентрации загрязняющих веществ

Остаточные концентрации	$Fe_{общ}$, мг/л		Нефтепр., мг/л		Взв. Вещ-ва, мг/л	
Доза коагулянта (по сумм. окс.), мг/л	30	60	30	60	30	60
Комплексный коагулянт	0,87	0,35	0,62	0,17	1,26	0,14
Сульфат алюминия	1,18	0,48	1,18	0,47	1,55	0,33

Из данных таблицы 2 видно, что эффективность комплексного коагулянта по отношению к наиболее распространенным загрязняющим веществам превосходит эффективность традиционных коагулянтов (сульфата алюминия) примерно на 15 – 20%. Повышенная эффективность комплексного коагулянта обусловлена, явлениями, протекающими на поверхности продуктов гидролиза соединений титана. Данные явления могут носить флокуляционный характер, за счет продуктов полимеризации соединений титана [6] и зародышеобразования на поверхности отрицательно заряженных коллоидных частиц [1].

Помимо отмеченной эффективности, было отмечено, что осадки, образующиеся при использовании комплексного коагулянта, имеют рыхлую структуру, а размер хлопьев первичных агрегатов превосходит аналогичный параметр для сульфата алюминия примерно в 2 раза. Осадки, полученные при использовании комплексного коагулянта, фильтровались в среднем в 1,3 – 1,5 раза быстрей.

Предложенная технологическая схема позволит интегрировать процесс производства комплексных коагулянтов в уже существующие производства, расширить линейку высокоэффективных реагентов для водоочистки и существенно повысить качество очистки оборотных и сточных вод.

Список литературы:

1. Драгинский В. Л., Алексеева Л. П., Гетманцев С. В. Коагуляция в технологии очистки природных вод. М., Науч. изд. 2005. 576 с.

2. Е.Н. Кузин, Н. Е. Кручинина Получение отвержденных форм алюмокремниевого коагулянта и их использование в процессах водоочистки и водоподготовки // Цветные металлы. Москва 2016.N10.- С.8-13

3. Измайлова Н.Л., Лоренцсон А.В. Исследование гидролиза разбавленных водных растворов $TiOSO_4 \cdot 2H_2O$ и $TiCl_4$ и электроповерхностных свойств образующихся продуктов// Тезисы VI Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев -2012» - СПб: Издательство Соло, 2012. – С. 205 – 207.

4. H. Shon, S. Vigneswaran, J. Kandasamy, M. Zareie, J. Kim, D. Cho, J.H. Kim, Preparation and characterization of titanium dioxide (TiO_2) from sludge produced by $TiCl_4$ flocculation with $FeCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$ and $Ca(OH)_2$ coagulantaids in wastewater, Sep. Sci. Technol. 44 (2009) P. 1525–1543 doi.org/10.1080/01496390902775810.

5. Тяглова Я.В., Кузин Е.Н., Кручинина Н.Е. Очистка сточных вод молочной промышленности с использованием комплексных коагулянтов //Сборник тезисов конференции «Вода и жизнь» Иркутск 2019. С. 22-25.
6. Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов. Учебное пособие Текст. / // М.: ИКЦ «Академкнига». -2007. -309 с.

АНАЛИЗ СОДЕРЖАНИЯ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В ПРОБАХ МЕТАЛЛА IF СТАЛИ

Морозов А.О.

[a] *Россия, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (НИТУ «МИСиС»), 119049*

[b] *Россия,' Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова РАН,*

e-mail: morozov-morozov.an@yandex.ru

В современном автомобилестроении основная часть всех деталей автомобилей производиться из тонкого стального листа методами штамповки и глубокой вытяжки. Основным требованием к листовым сталям является – высокая прочность и деформируемость с высоким качеством поверхности изделий, при изготовлении деталей сложной формы. Для производства таких деталей используется стали типа IF (Interstitial Free) – стали без свободных атомов внедрения и IF-BH (Bake Hardening) – стали с упрочнением при горячей сушке. Разработка технологий, позволяющих производить более совершенные материалы для производства легких и прочных кузовов, является одним из перспективных направлений в металлургии. В начале 90-х годов 20-го века технология по производству IF сталей со сверхнизким содержанием углерода и азота, и высокой степенью чистоты металла по неметаллическим включениям появилась в Японии [1].

Основным источником загрязнения являются неметаллические включения (НВ) на основе оксидов алюминия и титана. Неметаллические включения ухудшают качество поверхности проката, усталостную прочность и пластические характеристики металла, приводят к зарождению трещин. Еще одним негативным эффектом раскисления расплава алюминием является «зарастание» сталеразливочных стаканов коралл подобными включениями на основе оксидов алюминия, которые образуют крупные конгломераты, снижают скорость разливки и ухудшают технологичность производства [2, 3, 4, 5] .

Целью данного исследования являлся анализ изменения морфологии и количества неметаллических включений по всей технологической цепочке выплавки, внепечной обработки и разливки при производстве стали типа IF.

В ходе работы проведен анализ существующей технологии выплавки и внепечной обработки IF стали. Для этого были отобраны пробы металла по всей технологической цепочке (кислородный конвертер → ковш-печь → вакууматор → МНЛЗ → сляб) (Рисунок 1).

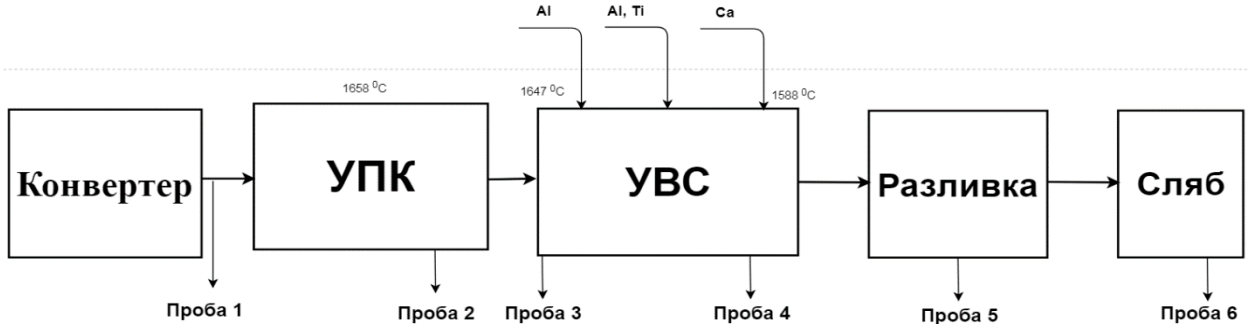


Рис- 1 Схема отбора проб металла

Для определения типа и количества неметаллических включений, содержащихся в пробах металла, использовали метод фракционного газового анализа (ФГА) [6]. Фракционный газовый анализ проводили на газоанализаторе LECO TC600 со специально подобранными параметрами нагрева образца в графитовом тигле. Для определения химического состава типичных неметаллических включений, находящихся в пробе металла использовали растровый электронный микроскоп Vega Tescan с микрорентгеноспектральным анализом. Выделены три основные группы неметаллических включений: силикаты, алюминаты, шпинели. Результаты исследования показали возможности

совершенствования технологии с целью повышения технико-экономических показателей и качества продукции.

Автор работы выражает благодарность чл.-корр. РАН Григоровичу К.В. и Комоловой О.А.

Список литературы**:**
1. Hideaki Kimura. Advances in High-Purity IF Steel Manufacturing Technology. Nippon steel technical report No.61 April 1994.
2. Jin Ma, Bo Zhang, Daokui Xu, En-Hou Han, Wei Ke. Effects of inclusion and loading direction on the fatigue behavior of hot rolled low carbon steel. International Journal of Fatigue 32 (2010) 1116–1125.
3. Pampa Ghosh, Chiradeep Ghosh and R. K. Ray. Precipitation in Interstitial Free High Strength Steels. ISIJ International. 2009, Vol. 49, no. 7, pp. 1080 – 1086.
4. Rob Dekkers, Ph.D. Thesis, Katholieke Universiteit Leuven, Leuven, Belgium: 2002.
5. F. Tehovnik, J. Burja, B. Arh, M. Knap. Submerged entry nozzle clogging during continuous casting of al-killed steel. METALURGIJA. – 2015 – no. 54 (2), pp. 371 – 374.
6. К.В. Григорович Фракционный анализ кислорода в металлах – особенности и возможности метода//Аналитика и контроль, 2002, т.6, № 2, с. 151-159.

СОЗДАНИЕ ПРОГРАММНОГО ПРИЛОЖЕНИЯ ЗАРОЖДЕНИЯ И УДАЛЕНИЯ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ ИЗ СТАЛИ В АГРЕГАТЕ КОВШ-ПЕЧЬ

Погодин А.М.
Россия, ИМЕТ РАН, lpog1l@yandex.ru

Содержание неметаллических включений в стальной продукции – важнейший вопрос, общий для всей металлургической промышленности. Неметаллические включения могут представлять проблему для надежности конечного продукта. Наряду с однородностью состава и минимальным содержанием вредных примесей основной качественной характеристикой стали является степень ее чистоты по неметаллическим включениям, которая влияет на анизотропию свойств, порог хладноломкости, свариваемость, склонность к старению, технологическую пластичность, контактную прочность и т.д. При деформации в процессе прокатки, ковки, штамповки неметаллические включения, особенно неправильной формы с острыми краями и углами, играют роль концентраторов напряжения и могут вызвать образование трещин, являющиеся очагами последующего усталостного разрушения стали. Неметаллические включения в стали способствуют также неравномерному обособлению структурных составляющих.

На сегодняшний день разработано несколько математических моделей, которые описывают процессы зарождения, роста и удаления неметаллических включений. На данный момент отсутствует интегральная математическая модель, которая имитирует процесс зарождения, модификации, роста и удаления включений по всей технологической цепочке производства в зависимости от различных управляющих воздействий. Данная работа посвящена разработке подобной математической модели. Целью исследования является создание программного приложения, позволяющего моделировать процессы зарождения, модифицирования и удаления НВ, что позволит разрабатывать рациональные технологии производства и повысить качество металла по чистоте.

Был проведен анализ существующих на сегодняшний день математических моделей, выявлены их слабые и сильные стороны [1-3]. На основании законов термодинамики необратимых процессов, уравнений материальных и тепловых балансов [4] были разработаны математическая модель и итерационный алгоритм расчета количества образовавшихся НВ и их удаление в раскисленной алюминием стали на АКП. После ввода исходных данных, программа определяет возможность зарождения каждого типа оксидного неметаллического включения в АКП. Для моделирования удаления неметаллических включений в процессе ковшевой обработки стали разработана математическая модель, основанная на вычислении критерия Стокса, характеризующего всплывание неметаллических включений в расплаве. В зависимости от величины критерия Стокса делается вывод о возможности удаления неметаллического включения из расплава при донной продувке при раскислении стали на АКП. Разработанный алгоритм лег в основу программного приложения, рассчитывающего количество разных типов образовавшихся НВ и их удаление в процессе раскисления стали для АКП. С помощью разработанной программы была проведена оценка образования и удаления включений типа Al_2O_3 различного размера, определены рациональная для удаления интенсивность

продувки и время, за которое будут удалены включения. Произведен сравнительный анализ результатов расчета программы с реальными промышленными данными [5], на основании чего сделан вывод об адекватности расчетов разработанного программного приложения.

Выражение благодарности

Выражается благодарность в подготовке тезисов Комоловой О.А., Григоровичу К.В.



Рис. 1.- Проверка адекватности математической модели образования и удаления неметаллических включений из расплава.

Список литературы:

1. Tessadori M.; Nicodemi W.: Master Thesis presented and stored at Politecnico di Milano, Italy (2004).
2. В.Н. Лясников, А.В. Колубаев, А.А. Викарчук, А.Ю. Романов, А.А. Казаков, Д.В. Киселев, А.В. Кудря, О.С. Сироткин, Р.О. Сироткин, Перспективные материалы: учебное пособие, Изд-во ТГУ, 2013. – Т. V. – 422 с.
3. Pérez J.: Inclusion Control Model in Ladle Metallurgy Furnace, McMaster University, Ontario, 2012
4. Комолова. О.А. Моделирование взаимодействия компонентов шлаковой и металлической фаз при производстве стали, разработка алгоритмов и программного обеспечения для описания технологических процессов, Диссертация, М.: НИТУ «МИСиС», 2014
5. Комолова О.А., Григорович К.В., Горкуша Д.В., Теребикина Д.О. Разработка и использование компьютерных тренажеров в металлургии, Тяжелое машиностроение, Издательство: Фонд поддержки и развития Научно-производственного объединения "Центральный научно-исследовательский институт технологии машиностроения" (Москва), 2017, стр. 55-61

АНАЛИЗ ФАЗОВОГО СОСТАВА СПЛАВА-ДОБАВКИ $Dy_3Co_{0.6}Cu_{0.4}$ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА СПЕЧЕННЫХ МАГНИТОВ Nd-Fe-B

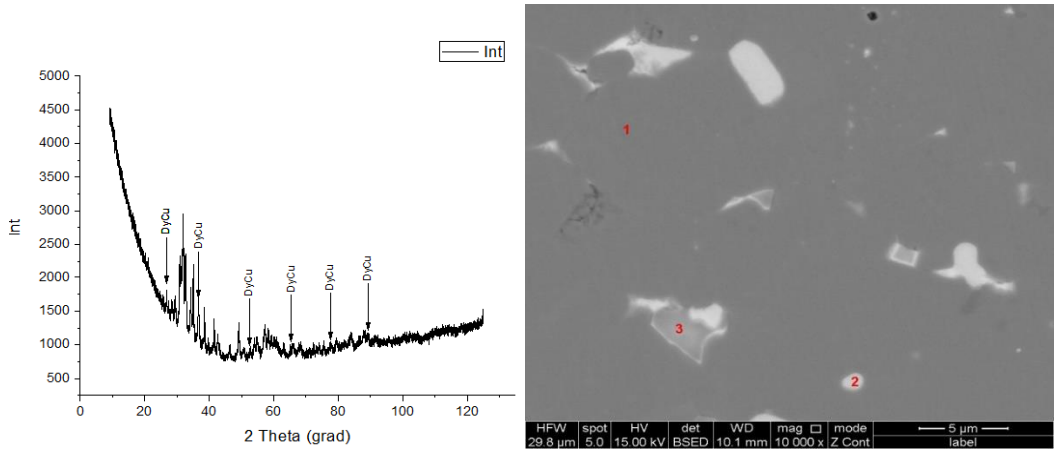
Прокофьев П.А.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, pav3387@yandex.ru

Ранее было показано, что использование добавок гидридов редкоземельных элементов (R) [1] или интерметаллических соединений с высоким содержаний R [2] в процессе технологического цикла к базовым слаболегированным сплавам типа Nd-Fe-B является эффективным для повышения гистерезисных свойств. Была показана [3] возможность повышения гистерезисных характеристик спеченных магнитов Nd-Fe-B за счет использование гидридов соединения $Dy_3(Co,Cu)H_x$.

Целью настоящей работы являлось исследование микроструктуры и фазового состава, а также процессов гидрирования сплава $Dy_3Co_{0.6}Cu_{0.4}$.

Сплав-добавка $Dy_3Co_{0.6}Cu_{0.4}$ выплавлялся в дуговой печи (переплав осуществлялся 2 раза) с нерасходуемым вольфрамовым электродом на медной водоохлаждаемой изложнице с последующей гомогенизацией слитков при 600°C в течении 90 ч. Исследование фазового состава методами рентгеноструктурного анализа сплава-добавки показало наличие пиков, соответствующих только фазам типа Dy_3Co и DyCu в соответствии с двойными диаграмма фазового равновесия (Рис. 1 (a)). Таким образом, орторомбическая решетка Dy_3Co (структура типа Fe_3C, пространственная группа Pnma) при частичном замещении кобальта сохраняется.



a b

Рис. 1. - (a) Дифрактограмма сплава добавки после гомогенизирующего отжига;
(b) - микроструктура магнита приготовленного с использованием гидрида сплава добавки $Dy_3Co_{0.6}Cu_{0.4}H_x$.

Изучаемый сплав-добавка на основе диспрозия подвергался водородной обработке: ступенчатый нагрев в аппарате Сивертса. Изучение фазового состава порошков после водородной обработки методами рентгеноструктурного анализа показало наличие гидридов диспрозия. Наблюдается отсутствие четких пиков для фаз на основе кобальта и/или меди.

Определен фазовый состав $Dy_3Co_{0.6}Cu_{0.4}$ после длительного гомогенизирующего отжига. Показан фазовый состав сплава добавки после процесса водородной обработки. Изучено поведение гидрированного сплава $Dy_3Co_{0.6}Cu_{0.4}$ во время процесса нагрева на температуру спекания магнитов на основе системы Nd-Fe-B. Показана возможность применения данного соединения при производстве постоянных магнитов на основе системы Nd-Fe-B.

Микроструктуру, фазовый состав и распределения РЗМ, Co, Cu для полученных магнитов исследовали методом SEM / EDX. Микроструктура магнита, изготовленного с применением гидрида сплава добавки $Dy_3Co_{0.6}Cu_{0.4}$, представлена на рисунке 1(b). Структурные составляющие идентифицировались методом SEM/EDX. Установленные фазы – $(Nd,Dy)_2Fe_{14}B$ (фаза 1), Nd-rich (фаза 2), оксиды NdO, Nd_2O_3, NdO_2 (фаза 3).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, соглашение №. 14.616.21.0093 (уникальный идентификационный номер RFMEFI61618X0093) и Министерства образования, молодежи и спорта Чешской Республики, № проекта. LTARF18031.

Выражаю благодарность Кольчугиной Н.Б., Бурханову Г.С., Лукину А.А. за помощь в исследовании.

Список литературы:

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

2. 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.

3. Burkhanov G.S., Kolchugina N.B., Koshkid`ko Y.S., Cwik J., Skotnicova K., Cegan T., Prokof`ev P.A., Drulis H., Hackemer A. Structure and phase composition of $Tb_3Co_{0.6}Cu_{0.4}$ alloys for efficient additions to Nd-Fe-B sintered magnets, METAL 2017 - 26th International Conference on Metallurgy and Materials, Conference Proceedings Volume 2017-January, 2017, Pages 1775-1781.

ИССЛЕДОВАНИЕ СПОСОБОВ ПЕРЕРАБОТКИ ОТРАБОТАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ С ЦЕЛЬЮ ПРОИЗВОДСТВА МОЛИБДЕНОВЫХ И НИКЕЛЬ-КОБАЛЬТОВЫХ ЛИГАТУР

Римошевский В.С.

Россия, НИТУ «МИСИС», v.rimoshevsky@gmail.com

На сегодняшний день порядка 75% всех реакций в нефтехимической промышленности являются каталитическими.

Катализаторы гидроочистки различных видов нефтяного сырья основаны на универсальной композиции — Co(Ni)Mo(W)S на носителе, в качестве которого до настоящего времени применяют почти исключительно γ-Al2O3 [1]

В процессе эксплуатации активность катализаторов снижается в результате изменения структурных характеристик, механического экранирования, отравления, коксования, что делает актуальным поиск путей их утилизации или переработки

Целью данной работы являлся поиск технологии переработки отработанных катализаторов гидроочистки, которая позволила бы извлечь все полезные элементы из катализаторов, а образующийся в ходе переработки шлак являлся бы товарным продуктом, позволяя сделать технологию безотходной.

Изучено использование полупродукта производства кальция металлического, который представляет собой медно-кальциевый сплав, содержащий 30% кальция, в качестве восстановителя при переработке отработанных катализаторов. С использованием методов математического планирования на симплексе изучен процесс получения никель-кобальт-молибденовых лигатур на медной основе, пригодных для переработки способом электролиза или способом рафинирования черновой меди. Получены уравнения взаимосвязи между параметрами процесса и составом исходной шихты. Определена оптимальная область шихты, позволяющая получать высокую степень извлечения полезных элементов в целевой сплав и алюмо-глиноземистый рафинировочный шлак, пригодный для использования в качестве синтетического шлака в процессах производства стали. Оптимальная область состава шихты: катализатор - от 42,7% до 45,5%, медь 17,5 – 20,3%, кальций от 7% до 8,4% при постоянной концентрации оксида кальция 30%. При шихтовке, входящей в описанную область возможно получение лигатуры с содержанием Co ~ 4,9 %,Ni – 0,64%, Mo – 1,0%, Al -7,5 %, Cu – основа. Степень извлечения Co, Ni, Mo более 96,7 % при кратности шлака 330%.

Предложен кальцийтермический способ переработки отработанных катализаторов гидроочистки, позволяющий получить степень извлечения кобальта, никеля и молибдена из катализаторов более 96%.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.т.н., профессору кафедры «Металлургии стали, новых производственных технологий и защиты металлов» Павлову А.В.

Список литературы:

1, Alund L.R., Cantrell A., Oil Gas S. 1981, V79, №13, p. 63.

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКА НА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ЗОЛОТА ИЗ УПОРНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

Самусев А.Л.

Россия, Институт проблем комплексного освоения недр РАН, Крюковский тупик,4, e-mail: Andrey63vzm@mail.ru

Актуальной проблемой золотодобывающей промышленности России является нарастание в структуре минерально-сырьевых запасов упорных сульфидных руд, переработка которых традиционным методом цианидного выщелачивания характеризуются недостаточным извлечением золота. Одним из эффективных и альтернативных цианированию методов является выщелачивание водными растворами хлора (гидрохлорирование), характеризующимися высокой окислительной и растворяющей способностью по отношению к золоту. Сущность метода заключается в окислении золотосодержащих сульфидов водными растворами активного хлора, с образованием устойчивого комплекса $[AuCl_4]^-$. В предыдущих работах был научно обоснован и апробирован метод химико-электрохимического выщелачивания золота, основанный на использовании в качестве растворителя продукта электрохимической обработки раствора хлорида натрия с содержанием активного хлора (гипохлорита) до 2 г/л. При этом процессы электрохимического получения активного хлора и

растворения золота совмещены в одном технологическом аппарате. Определены рациональные параметры химико-электрохимического выщелачивания обеспечивающие уровень извлечения золота более 87 % за 20 часов.

К перспективным методам интенсификации выщелачивания упорного золотосодержащего сырья относятся использование различных видов энергетических воздействий (электрохимические, ультразвуковая и УФ-обработка суспензий, энергия ускоренных электронов, мощные электромагнитные импульсы и др.). Так, использование ультразвука получает все большее распространение в различных гидрометаллургических процессах (вскрытие упорных руд, активация реагентов-растворителей, выщелачивание концентратов, экстракция и электролиз металлов и др.). Воздействие ультразвуковых волн на суспензию вызывает эффект кавитации, заключающийся в образовании, пульсации и захлопывании микропузырьков газа, что способствует высокоскоростным столкновениям твердых частиц, увеличению количества микропор на поверхности минералов и облегчает диффузию раствора. Данные процессы способствуют значительному увеличению скорости протекания химических процессов.

В работы исследовано влияние ультразвуковых воздействий на эффективность химико-электрохимического выщелачивания золотосодержащего концентрата Васильковского месторождения.

Методом растровой электронной сканирующей микроскопии установлено, что ультразвуковая обработка суспензии в процессе химико-электрохимического выщелачивания золота приводит к удалению с поверхности арсенопирита окисленных пленок (гидроксидов железа, элементной серы и др.) и образованию многочисленных микродефектов (трещин, микропор, сколов граней) (рис. 1 а). Выявлено образование взвеси тонкодисперсных (менее 7-10 мкм), шламовых частиц, элементный состав которых близок к исходному арсенопириту, с примесями Si и Al (рис. 1 б), что подтверждает интенсивное диспергирование минеральной суспензии за счет ультразвуковых воздействий.

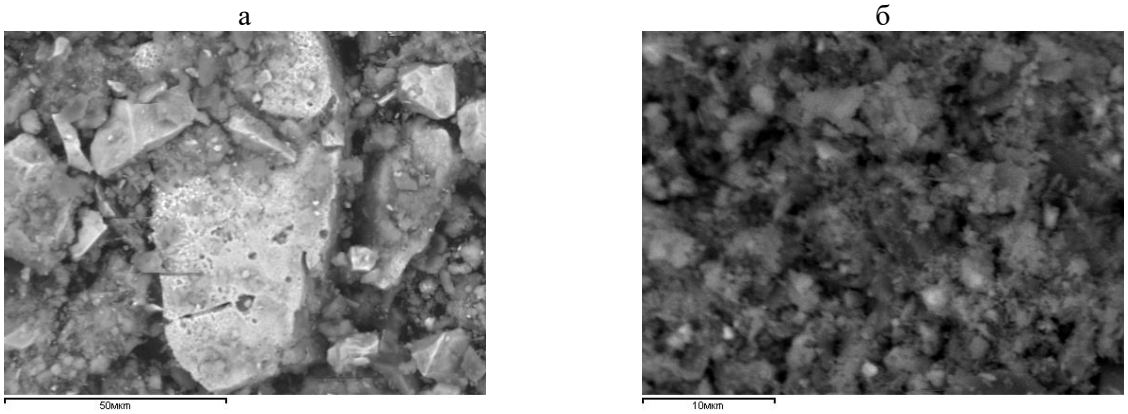


Рис. 1 - Микрофотографии поверхности арсенопирита и взвеси образующейся при выщелачивании концентрата с использованием ультразвука.

Экспериментальными исследованиями определены основные факторы (продолжительность ультразвуковой обработки и температура суспензии) влияющие на эффективность образования гипохлорит-ионов в процессе химико-электрохимического выщелачивания.

В результате поисковых исследований по выщелачиванию упорного золотосодержащего концентрата установлено, что периодическая ультразвуковая обработка приводит к повышению уровня извлечения золота на 15 – 20 %.

Выражение благодарности.

Работа выполнена при научном руководстве академика Чантурия В.А.. Автор выражает благодарность к.т.н Миненко В.Г. и к.г.-м.н. Копорулиной Е.В. за оказанную помощь при выполнении экспериментальных исследований.

ВЛИЯНИЕ ПАРЦИАЛЬНОГО ДАВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА НА КИНЕТИКУ ОКИСЛЕНИЯ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ В МОДЕЛЬНЫХ СМЕСЯХ, ИМИТИРУЮЩИХ ДВАЖДЫ УПОРНЫЙ ЗОЛОТОСУЛЬФИДНЫЙ КОНЦЕНТРАТ

Степанова А.Д.

Россия, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет). Alenastepanova_d@mail.ru

На сегодняшний день запасы легкодоступного рассыпного золота постепенно сокращаются, такое положение вещей привело к разработкам технологических усовершенствований в переработке рудного золота.

Рудные месторождения условно можно разделить на упорные и дважды упорные, включающие в себя пиритные, арсенопиритные минералы и углистые вещества, обладающие высокой сорбционной активностью по отношению к растворимым комплексам золота. Другими словами, к категории упорных руд можно отнести руды, извлечение из которых прямым цианированием не эффективно. Содержание золота в таких рудах обычно невелико (от 0,5 до 4 г/т) и связано с высокой диспергацией части золота в сульфидных минералах [1]. По оценкам геологов, доля руд, содержащих «упорное золото», составляет более 30 % от общих запасов золота в мире. Переработка их требует применения специальных технологий, зачастую дорогостоящих и многоступенчатых. Обычной практикой переработки таких руд является их обогащение с применением флотационных и гравитационных методов.

В настоящее время наиболее эффективными являются гидрометаллургические методы переработки упорных золотосодержащих руд, среди них можно выделить автоклавной метод. Его достоинствами являются отсутствие вредоносных газовых выбросов и перевод мышьяка в относительно безвредный арсенат железа, который можно складировать в обычных хвостохранилищах [2]. Автоклавный метод вскрытия в последнее время получил довольно широкое применение, в том числе и для углеродистых руд. Однако, как показали последние исследования, при автоклавном окислении, зачастую наблюдается явление, получившее в золодобывающей промышленности название «preg-robbing». Термин «preg-robbing» (от англ. "pregnant solution", "pregnant slurry" – насыщенный раствор/пульпа, готовая к извлечению золота; "rob", "robbery" – ограбление) впервые ввел в обращение Smith, G. C [3], это устоявшийся технический термин, обозначающий комплекс физико-химических явлений, не прогнозируемо и резко снижающих извлечение золота в исследуемом процессе. Считается, что основным процессом, обуславливающим прег-роббинг, является необратимая неконтролируемая сорбция золота на углистых или других природных органических сорбентах. На рисунке 1 представлена циклическая схема прег-роббинга на примере сорбции хлоридного комплекса золота.



Рис. 1 – Явление прег-роббинга на примере сорбции хлоридного комплекса золота.

Под действием кислорода, присутствующее в углисто-сульфидных концентратах, железо (II) окисляется до железа (III), которое в последствии окисляет золото. Хлорид-ион переводит золото в раствор в виде растворимого комплекса тетрахлораурата $[AuCl_4]^-$, данный комплекс практически полностью сорбируется на углистых частицах концентрата, при этом происходит регенерация свободного хлорид-иона и цикл замыкается. Восстановленное на углероде золото не подвергается последующему выщелачиванию и попадает в хвосты.

Чтобы преодолеть прег-роббинг и повысить извлечение золота необходимо каким-либо образом разорвать данный цикл, и одним из вариантов является полное окисление углерода, представляющего собой основной сорбент в золотосульфидных углистых рудах.

Целью настоящей работы является выбор оптимальных параметров для окисления углерода в процессе автоклавного вскрытия. Для этого нами разработан полный факторный эксперимент, где

управляемыми параметрами являются температура, парциальное давление кислорода и размер частиц активированного угля, за функцию отклика принята степень выгорания угля.

Для проведения опыта нами выбраны модельные объекты, представляющие из себя смесь высокочистого оксида кремния (с размерами частиц -250 мкм) и активированного угля фракцией +25 мкм. Масса исходной навески составляла 150 г, концентрация угля по массе - 5%. Отношение Ж:Т = 3:1. Для исключения возможного наличия карбонатов исходная пульпа была подкислена серной кислотой до pH< 2. Автоклавное выщелачивание проводили в титановом автоклаве ёмкостью 1 л. Нагрев автоклава производился при помощи раздвижной электропечи. Установка была оснащена регулятором давления и расходомерами потоков газов на входе и на выходе из автоклава (Bronkhorst, Голландия). Расход кислорода на входе в автоклав регулировался поддержанием уставки по общему давлению, расход газов на выходе поддерживался постоянным, равным 0,7 нл/мин. Отходящие из автоклава газы для измерения в них концентраций CO_2, CO, O_2 и N_2 подавались на газовый хроматограф Цвет-800.

В представленных опытах автоклавное выщелачивание проводили в течении 6 часов при температуре 240 °C и парциальных давлениях кислорода 1 бар (опыт № 1) и 16,5 бар (опыт № 2). По результатам предварительных опытов было окислено активированного угля: в опыте № 1 – 89,0 % (6,67 г) от первоначального количества; в опыте № 2 – 99,4 % (7,45 г). На рисунке 2 представлена зависимость концентрации CO_2 в смеси по времени окисления. Рисунок 3 отображает суммарное количество CO_2, выделившегося в процессе автоклавного окисления. Из рисунков 2 и 3 видно, что при одинаковой температуре с увеличением парциального давление кислорода возрастают скорость и глубина окисления углерода.

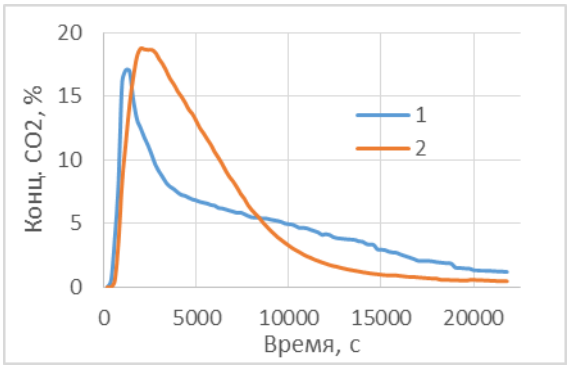


Рис. 2 – График зависимости Концентрации CO_2 (об. %) от времени опыта (с).

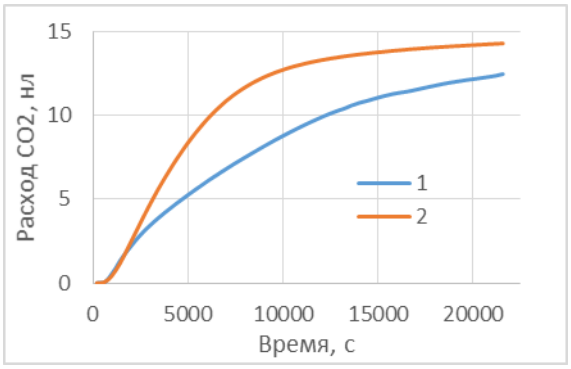


Рис. 2 – График зависимости Расхода CO_2 (нл) от времени (с).

В дальнейшем нами планируется исследование влияния комплекса параметров, таких как температура, парциальное давление кислорода и различный гранулометрический состав углерода, на автоклавное окисление активированного угля. А также вывод кинетического уравнение, описывающего окисление углерода в автоклаве.

Выражение благодарности:

Начальнику Лаборатории агитационного выщелачивания и сорбции АО «Полиметалл инжиниринг» Ковалеву В.Н. Ведущему инженеру Лаборатории агитационного выщелачивания и сорбции АО «Полиметалл инжиниринг» Каплану С.Ф. Инженеру Лаборатории агитационного выщелачивания и сорбции АО «Полиметалл инжиниринг» Парицкому М.Ф.

Профессору, доктору технических наук Блохину А.А.

Список литературы:

1. Лапин, А.Ю. Автоклавно-гидрометаллургическая переработка упорных золотосодержащих сульфидных материалов при пониженных температурах/ А.Ю. Лапин, Г.А. Битков, Я.М. Шнеерсон // Цветные металлы. - 2011. - № 12. - С.39-44.

2. Л. В. Чугаев, Я. М. Шнеерсон, М. В. Никитин, Н. Ф. Иванова. Автоклавные процессы переработки золотосодержащих концентратов//Цветные металлы. –1998. –№ 2-с. 56–60.

3. Smith, G.C. Discussion of Refractory Ore/G.C. Smith // Carlin Gold Mining Company - 1968 (unpublished).

ЦИАНОФЕНОКСИ- ЗАМЕЩЕННЫЕ ФТАЛОЦИАНИНАТЫ КОБАЛЬТА, ЦИНКА, МЕДИ И НИКЕЛЯ. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ

Тонкова С.С.

Россия, Ивановский государственный химико-технологический университет, tonkova2000@mail.ru

Современные тенденции развития химии подразумевают под собой получение соединений, имеющих конкретное прикладное значение. Актуальными сферами их применения на сегодняшний день можно назвать катализ, легкую промышленность, оптику, электротехнику, медицину [1-3]. Одним из перспективных классов соединений, одинаково успешно использующихся во всех данных областях, зарекомендовали себя фталоцианины. Структурные особенности данных молекул, такие, например, как наличие в структуре протяженного сопряженного ароматического контура, присутствие атома металла, относительно простая возможность модификации заместителей и лигандов обуславливают их мультифункциональность и способность адаптироваться под конкретно поставленную задачу [4].

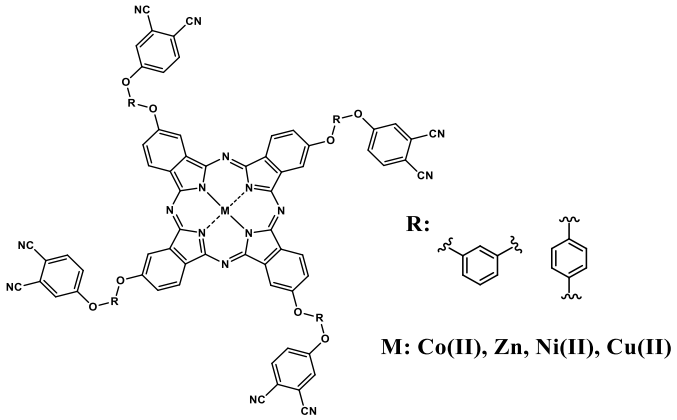


Рис. 1. – Структура 4-тетракис(дицианофенокси)- замещенных металлофталоцианинатов с пара- и мета- замещением

В результате настоящей работы были синтезированы металлофталоцианинаты кобальта(II), цинка(II), меди(II) и никеля(II) с цианофеноксильными периферическими заместителями (Рис. 1). Получали комплексы посредством темплатного сплавления фениленбисоксифталодинитрила с пара- и мета- замещением центрального кольца с безводной солью соответствующего металла (4 : 1) в отсутствии растворителя с последующей очисткой при помощи колоночной хроматографии на силикагеле, элюируя реакционную массу хлороформом. Строение и индивидуальность полученных металлофталоцианинатов подтверждали посредством ЯМР, ИК и ЭСП спектроскопических методов, масс-спектрометрии MALDI-TOF и элементным анализом.

Для полученных комплексов были изучены спектральные характеристики в органических растворителях, вычислены молярные коэффициенты светопоглощения на максимумах электронной абсорбции, определены концентрационные диапазоны нахождения соединений в не агрегированной форме (Рис. 2).

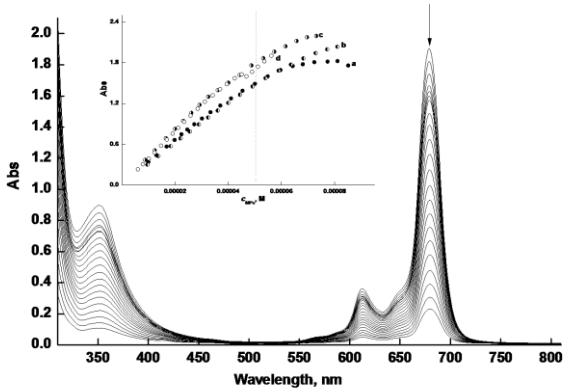


Рис. 2. – Изменение электронных спектров поглощения цианофеноксифталоцианината кобальта в хлороформе (концентрационный диапазон 10^{-6} – 10^{-5} М)

Далее, на примере модельной реакции получения тиурама Е были изучены каталитические свойства синтезированных металлофталоцианинатов. Механизм каталитического действия представлен на Рис. 3.

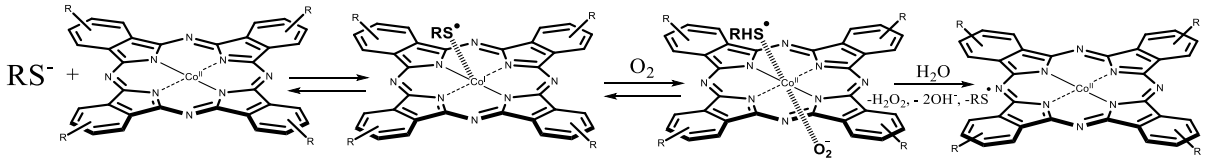


Рис. 3. – Общий вид механизма каталитического действия металлофталоцианинатов

Определили, что каталитическая активность снижается в ряду Co > Cu > Zn > Ni, что, вероятно, связывается с уменьшением координационной насыщенности центрального атома металла в представленной последовательности. Таким образом, комплексы кобальта проявили себя как наиболее эффективные катализаторы, ускоряя скорость протекания модельной реакции порядка в 19 раз.

Выражаю благодарность руководителю работы инженеру-исследователю КНХ Ерзуновой Д.А. Работа выполнена при поддержке стипендии Президента Российской Федерации (СП-541.2019.4).

Список литературы:

1. Zawadzka, A., Strzelecki J., Korcala A., Arof A. K., Sahraoui B. Impact of Annealing Process on Stacking Orientations and Second Order Nonlinear Optical Properties of Metallophthalocyanine Thin Films and Nanostructures // Dye. Pigment. - 2014. – V. 101. – P. 212–220.
2. Zhang R., Xu B., Wang J., Zhao J. Binuclear Transition Metal Phthalocyanines with Superior Performance as Electrocatalysts for Lithium / Thionyl Chloride Battery. // J. Mater. Res. – 2014. – V. 29. – P. 793–800.
3. Birnbaum T., Hahn T., Martin C., Kortus J., Fronk M., Lungwitz F., Zahn D. R. T. Optical and Magneto-Optical Properties of Metal Phthalocyanine and Metal Porphyrin Thin Films. // J. Phys. Condens. Matter. – 2014. – V. 26. – P. 104201.
4. Erzunov D.A., Vashurin A.S., Koifman O.I. Synthesis and spectral properties of isomers of cobalt tetrakis(dicyanophenoxy)phthalocyaninate / Rus. Chem. Bull. Int. Ed.. – 2018. – V. 67. – P. 52-55.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ИЗВЛЕЧЕНИЯ НИКЕЛЯ ПО СХЕМЕ «ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЙ ОБЖИГ – СЕРНОКИСЛОТНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ» ИЗ ЖЕЛЕЗИСТЫХ ЛАТЕРИТНЫХ РУД

Хасанов М.Ш.

Россия, Федеральное научное бюджетное учреждение Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, mkhasanov@imet.ac.ru

В последнее время мировая экономика непрерывно развивается, потребление нержавеющей стали увеличивается [1], а вместе с этим растет спрос на никель [2], как основной компонент коррозионностойкой стали. Основным источником никеля являются окисленные и сульфидные руды. Сульфидные руды хорошо изучены, однако их запасы постепенно истощаются. В свою очередь окисленные никелевые руды заключают в себе 70% мировых запасов никеля, которые составляют, по подсчетам, 160 млн.тонн [3]. Эти руды разделяют на магнезиально-силикатные и железистые латеритные руды. Силикатные руды богаче по никелю, но в латеритных сконцентрировано около 70% никеля. Содержание никеля в железистых латеритах в зависимости от месторождения составляет 0,8-1,3% [4]. Такие руды в промышленности перерабатывают методом автоклавного выщелачивания (Моа-Бей) и аммиачно-карбонатного выщелачивания (Никаро, Пунта-Грота, др.). Данные технологии обладают рядом серьезных недостатков [5], которые негативно отражаются на себестоимости конечной продукции, экологической обстановке в районах предприятий.

В связи с необходимостью решения этих проблем, проводится исследование по разработке нового комплексного гидрометаллургического процесса селективного извлечения никеля из железистых латеритов по схеме «восстановительный обжиг – сернокислотное выщелачивание» [6].

Исследование проводится на образцах железистой латеритной руды Буруктальского месторождения, в состав которой входит 1,06% Ni, 0,03% Co, 9,4% Si, 46,7% Fe. Основным минералом латеритной руды является гетит. Компоненты, участвующие в процессе восстановления, представляют собой оксиды железа, никеля и кобальта. За счет их различного сродства к кислороду, является

возможным проведение обжига в таких условиях, чтобы селективно восстановить никель и кобальт до металла, а железо перевести в фазу магнетита для снижения степени его перехода в конечный раствор выщелачивания и наиболее полного извлечения никеля и кобальта.

Для оценки степени протекания процессов восстановления никеля и железа был проведен термодинамический анализ реакций с восстановителями H_2 и CO, которые являются продуктами неполного сгорания природного газа при $\alpha<1$. Было получено, что при температуре обжига 750-800 ºC достигается оптимальное соотношение железистых фаз и наиболее полное восстановление никеля до металла. В этих условиях была проведена серия экспериментов по выщелачиванию при атмосферном давлении в интервале температур 40-95 ºC. Получено, что при температуре 80-90 ºC достигается степень перевода никеля в раствор на уровне 90%.

Работа выполнялась по государственному заданию № 007-00129-18-00.

Автор выражает благодарность коллективу Лаб. №1 «Проблем металлургии комплексных руд им. ак. И.П.Бардина» и научному руководителю зав. лаб. №1, д.т.н. Садыхову Г.Б. за оказанное содействие и поддержку в проводимом исследовании.

Список литературы:

1. Worldsteel Association, Steel Statistical Yearbook 2018 [Электронный ресурс]. URL: *https://www.worldsteel.org/en/dam/jcr:e5a8eda5-4b46-4892-856b-00908b5ab492/SSY_2018.pdf* (дата обращения: 26.05.2019)

2. Восстановление цен на цветные металлы усиливает потенциал импортозамещения в России [Электронный ресурс]. URL: https://www.acra-ratings.ru/research/353 (дата обращения: 26.05.2019).

3. Аленичев В.М., Уманский А.Б., Клюшников А.М. Гидрометаллургическая технология переработки окисленных никелевых руд Урала // Вестник Тюменского государственного университета. 2013. №5. С. 170-177

4. N. Chen, Z. Cao, H. Zhong, F. Fan A novel approach for recovery of nickel and iron from nickel laterite ore // Metall. Res. Technol №112. 2015. P. 306-318

5. Резник И.Д. Никель, Том 2./ И.Д. Резник, Г.П. Ермаков, Я.М. Шнеерсон. – М.: ООО «Наука и технологии», 2000. 467 с.

6. Садыхов Г.Б., Заблоцкая Ю.В., Анисонян К.Г., Хасанов М.Ш., Олюнина Т.В., Гончаров К.В., Копьев Д.Ю. Исследования по разработке нового комбинированного процесса извлечения никеля и кобальта из железистых латеритных руд // Металлы. 2019. № 2. с. 3-10.

ИЗУЧЕНИЕ УСЛОВИЙ РАЗДЕЛЕНИЯ Ni и Cd ИЗ КОНЦЕНТРАТА ПЕРЕРАБОТКИ Ni-Cd АККУМУЛЯТОРОВ ОСАДИТЕЛЬНЫМ МЕТОДОМ

Чукреев К.Г.

Российская Федерация, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), kirya.chukreev@mail.ru

Использование электродов Ni-Cd аккумуляторов для получения высокочистых металлов возможно только при подробном изучении условий разделения никеля и кадмия.

В данной работе разделение Ni и Cd (рис. 1) основано на различной способности удержания ионов металлов в растворе в виде аммиачных комплексов [1], которые образуются при взаимодействии с аммиаком, выделяющимся в ходе гидролиза карбоната аммония по реакции (1), а также на значительном отличии произведений растворимости карбонатов металлов (2): $K_{SP}(NiCO_3)=1{,}3\cdot10^{-7}$, $K_{SP}(CdCO_3)=5{,}2\cdot10^{-12}$ [2].

$$Me^{2+}+mNH_3\cdot H_2O \Leftrightarrow [Me(NH_3)_m]^{2+}+mH_2O \qquad (1)$$

$$Me^{2+}+CO_3^{2-}\rightarrow MeCO_3\downarrow \qquad (2)$$

Первый эксперимент был проведён с использованием совместного раствора с концентрациями металлов $C(Cd^{2+})=1{,}08\frac{моль}{дм^3}$, $C(Ni^{2+})=0{,}08\frac{моль}{дм^3}$. Осаждение вели раствором карбоната аммония $C([NH_4]_2CO_3)=2{,}5\frac{моль}{дм^3}$. Полученные суспензии центрифугировали в течение 30 минут при 4800-4900 об/мин. Проведённый фотометрический и гравиметрический анализ фугатов показал, что при

температуре 20 ºС и $pH = 6{,}0$ карбонат аммония не полностью осаждает металлы. Содержание металлов в фугатах: $C(Ni^{2+}) = 0{,}05\frac{моль}{дм^3}$ $C(Cd^{2+}) = 0{,}41\frac{моль}{дм^3}$ в первом опыте; $C(Ni^{2+}) = 0{,}04\frac{моль}{дм^3}$ $C(Cd^{2+}) = 0{,}29\frac{моль}{дм^3}$ во втором опыте.

Для дальнейшей возможности изучения условий разделения была собрана установка, представленная на рисунке 2.

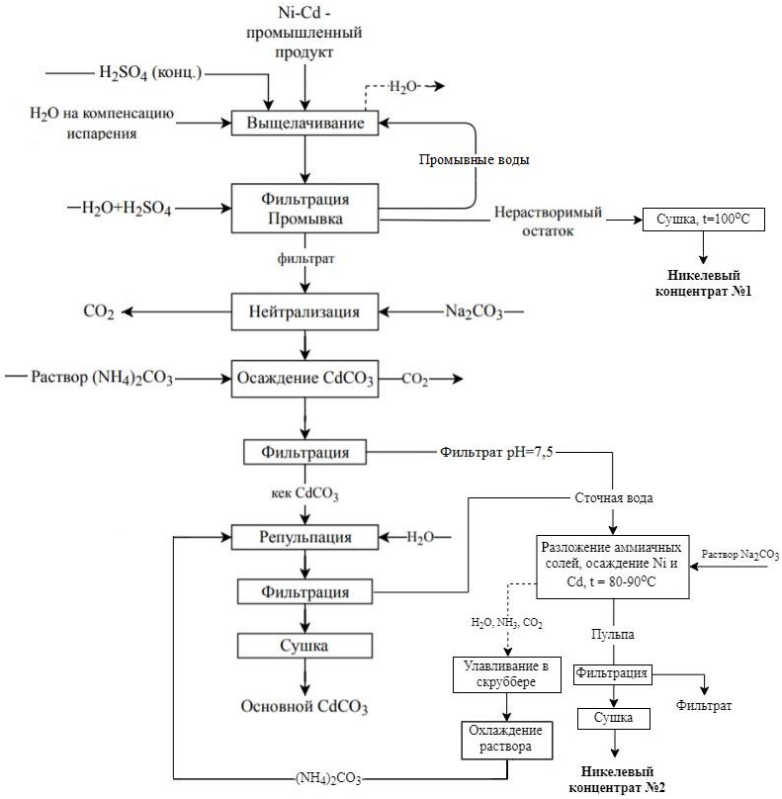


Рис. 1. – Схема разделения никеля и кадмия из концентрата

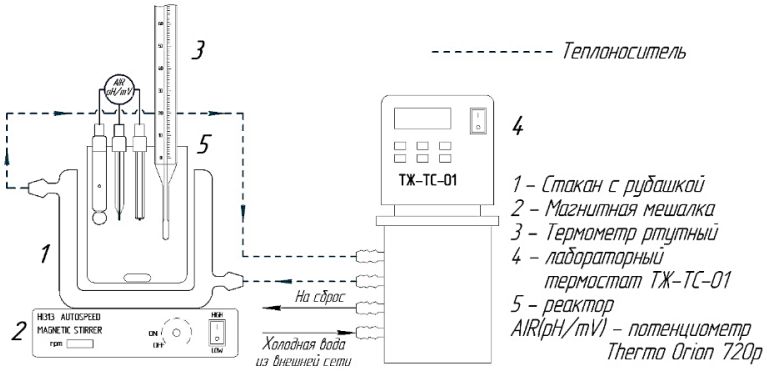


Рис. 2. – Схема установки для контроля параметров процесса осаждения

Второй эксперимент проводился с использованием раствора с концентрациями металлов $C(Cd^{2+}) = 1{,}31\frac{моль}{дм^3}$, $C(Ni^{2+}) = 0{,}11\frac{моль}{дм^3}$. Осаждение вели карбонатом аммония $C([NH_4]_2CO_3) = 2{,}5\frac{моль}{дм^3}$ при температуре 70 ºС. После осаждения pH раствора был повышен до 8 с помощью добавления гидроксида натрия. Переход окраски раствора из зелёного в синий свидетельствовал о наличии аммиачных комплексов никеля, образовавшихся при взаимодействии ионов никеля с аммиаком,

который выделился в ходе гидролиза карбоната аммония. После центрифугирования анализ проб фугата показал содержание металлов в нём $C(Cd^{2+}) = 0{,}08 \frac{моль}{дм^3}$, $C(Ni^{2+}) = 0{,}04 \frac{моль}{дм^3}$.

Для определения чистоты полученных осадков, были отобраны пробы массой 1 г и растворены в азотной кислоте. Результаты анализа показали, что содержание карбоната кадмия в осадке в каждом случае составила 98-99%.

Методом термогравиметрии установлено, что осадок может содержать либо карбонат и гидроксид кадмия с мольным соотношением 9:1, либо карбонат и гидроксокарбонат кадмия с соотношением 8:1. На кривой дифференциального термического анализа наблюдается два перегиба, которые соотносятся наличию двух фаз в осадке, что согласуется с выводами термогравиметрии.

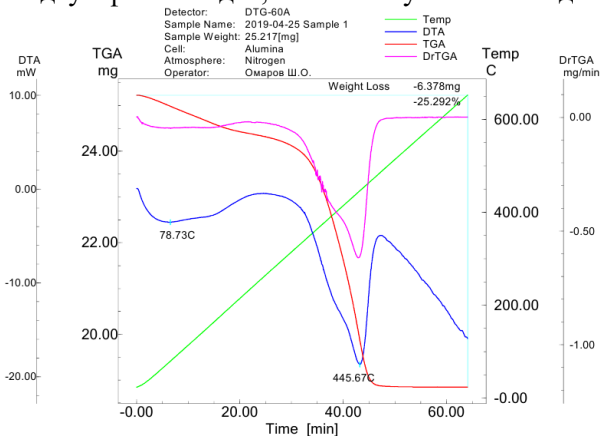


Рис. 3. – Результаты дериватографического анализа осадка, полученного в ходе осаждения из нейтральной среды

Автор выражает благодарность научному руководителю Логинову Сергею Васильевичу – к.т.н., доценту кафедры общей химической технологии и катализа.

Список литературы:

1. Martell A. E., Smith R. M. Critical stability constants. – New York: Plenum press, 1976. – Т. 1.
2. Хавин З. Я., Рабинович В. А. Краткий химический справочник. – 1978.

СЕКЦИЯ 8 «ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ И НАНОСТРУКТУРНЫЕ ПЛЕНКИ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ»

ВЛИЯНИЕ ВВЕДЕНИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ПОЛИГЛИКОЛИДЛАКТИДА МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Баикин А.С.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской Академии наук, e-mail: baikinas@mail.ru

Создание систем локальной контролируемой доставки лекарственных препаратов является перспективным и востребованным направлением в области медицины и материаловедения. За счет локального высвобождения лекарственных препаратов можно избежать проблем, возникающих при иных способах доставки, а так же улучшить эффективность терапии в целом. Системы контролируемой доставки лекарственных форм могут использоваться для покрытия имплантатов, в частности стентов и КАВА-фильтров. Их применение способно снизить или полностью устранить ряд послеоперационных осложнений в зоне имплантации: образование повторного сужения-рестеноза, возникновение воспалительной реакции, тромбоза и др. Эти осложнения приводят к повторному хирургическому вмешательству и замене имплантата, что опасно для пациента[1-3].

Системы контролируемой доставки лекарственных форм должны обладать комплексом требуемых свойств: атравматичность, биосовместимость, заданная скорость и время биодеградации, иметь целый ряд необходимых физико-химических и механических свойств. Данные системы возможно создавать на основе биодеградируемых полимеров, например, полигликолидлактида.

Лекарственные средства, внедренные в полимерную матрицу дисперсно, в виде включений, дают возможность контролируемого высвобождения лекарства путем диффузии. При этом введение лекарственных препаратов может существенно изменить свойства полимера-матрицы. В данной работе рассмотрено влияние введения лекарственных препаратов(гепарин, пуролаза, стрептокиназа) на механические свойства пленок полигликолидлактида [4-6].

Для изготовления использовали поли(гликолид-D,L-лактид) (ООО “МЕДИН-Н, Россия) стехиометрическое соотношение 30/70, молекулярная масса полимеров около 45, 90 или 180 кДа. Навески полимера массой 2 г растворяли в 200 мл хлороформа при температуре 80^0 С. Полученные растворы, не меняя температуры в течение 1 часа, перемешивали с помощью верхнеприводной мешалки до полного растворения. В полученный гомогенный раствор вводили лекарственный препарат (гепарин, стрептокиназу либо пуролазу) в количестве, необходимом для получения 1, 2 или 3 % растворов и разливали по стеклянным формам-поддонам. Сушка осуществлялась в течение 48 часов при температуре 37^0 С.

Исследование механических свойств проводили на универсальной испытательной машине INSTRON 3382 со скоростью 10 мм/мин. Испытания с определением относительного удлинения, предела текучести и прочности при растяжении проводились согласно ГОСТ 14236-81. Обработка результатов испытаний при определении характеристик механических свойств проводилась с помощью программного обеспечения INSTRON Bluehill 2.0.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении экспериментов и обсуждения полученных результатов к.т.н. М.А. Севостьянову и чл.-корр. РАН Колмакову А.Г.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России (идентификатор субсидии RFMEFI60417X0196).

Список литературы:

1. Комарницкая М. И., Сажнов Д.Н. Оценка венозных тромбоэмболических осложнений у пациентов с имплантированными кава-фильтрами // КГМУ. 2017. №1. С. 6-10.
2. Nasakina E.O., Sevost'yanov M.A., Gol'dberg M.A., Demin K.Y., Baikin A.S., Goncharenko B.A., Cherkasov V.A., Kolmakov A.G., Zabolotnyi V.T. Long-term corrosion tests of nanostructural nitinol of (55.91 wt % Ni, 44.03 wt % Ti) composition under static conditions: composition and structure before and after corrosion // Inorganic Materials: Applied Research. 2015. Т. 6. № 1. С. 53-58.
3. Шарафеев А.З., Глущенко Л.В. Современные подходы к имплантации кава-фильтров при угрозе тромбоэмболии легочных артерий // ГБОУ ДПО. 2016. Т.24. №2. С.177-183.
4. Севостьянов М.А., Насакина Е.О., Баикин А.С., Леонов А.В., Сергиенко К.В., Каплан М.А., Конушкин С.В., Колмаков А.Г. Кинетика высвобождения в водных растворах антибиотика линкомицина из биодеградируемых биополимерных мембран медицинского применения на основе хитозана высокой плотности // Успехи современного естествознания. 2016. № 12-2. С. 286-291.
5. Марчук М. С., Мутылина И. Н. Биосовместимые материалы, применяемые для изготовления стентов (обзор) // Вологдинские чтения, 2010. С. 67-69
6. Севостьянов М.А., Баикин А.С., Насакина Е.О., Сергиенко К.В., Леонов А.В., Каплан М.А., Конушкин С.В., Хватов А.В., Тертышная Ю.В., Колмаков А.Г. Кинетика высвобождения антибиотика линкомицин из биодеградируемых биополимерных мембран на основе полилактида в водных растворах // Успехи современного естествознания. 2016. № 5. С. 43-46.
7. Рыбакова У. С., Ивасев С. С., Раводина Д. В. Технологии создания биосовместимых покрытий на импланты// Решетневские чтения, 2016. С. 341-324

СОЗДАНИЕ НА ПОВЕРХНОСТИ ФОСФИДА ИНДИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК, ОБЛАДАЮЩИХ СЕНСОРНЫМ СИГНАЛОМ НА УГАРНЫЙ ГАЗ

Балашева Д.С.

Россия, Воронежский государственный университет, e-mail: balasheva.98@mail.ru

В настоящее время актуальным направлением является создание химических сенсоров на основе металлооксидов, позволяющих детектировать токсичные, взрывоопасные и ядовитые газы в воздухе. Однако, одним из недостатков таких рабочих элементов является низкая чувствительность. В связи с этим, большой интерес представляет разработка новых методов создания газочувствительныхметаллоокосидных элементов с целью улучшения их свойств.

Исходя из этого, целью работы было создание тонких пленок на поверхности фосфида индия под воздействием композиций оксида-хемостимулятора и инертного компонента, и исследование их газочувствительных свойств.

Создание тонких пленок на поверхности фосфида индия проводилось методом термооксидирования под воздействием композиций $PbO+Y_2O_3$ различного состава, вводимые в систему через газовую фазу. Состав менялся от одного чистого компонента до другого с шагом 20 мол %. Оксидирование проводили в горизонтальном кварцевом реакторе, в печи резистивного нагрева МТП-2М-50-500. Температура – 515°С (±1°С). Скорость тока кислорода составляла 30 л/ч. В качестве подложек были использованы пластины фосфида индия (ФИЭО, ориентации <100> с концентрацией основных носителей заряда при 300 К не менее $5 \cdot 10^{16}$ $см^{-3}$ и собственным n-типом проводимости).

Измерение удельного поверхностного сопротивления тонких пленок осуществляли четырехзондовым методом на установке ЦИУС-4. Измерение удельного поверхностного сопротивления образцов проводили на воздухе, а также в присутствии в атмосфере угарного газа с концентрацией 80 ppm. На основании полученных данных была построена зависимость сенсорного сигнала от температуры для всех четырех образцов. Расчет сенсорного сигнала проводился по формуле:

$$S = {}^{R_в}/_{R_г}$$

где $R_в$ и $R_г$ – удельное поверхностное сопротивление на воздухе и в присутствии исследуемого газа в атмосфере соответственно.

График зависимости сенсорного сигнала от температуры представлен на рис.1.

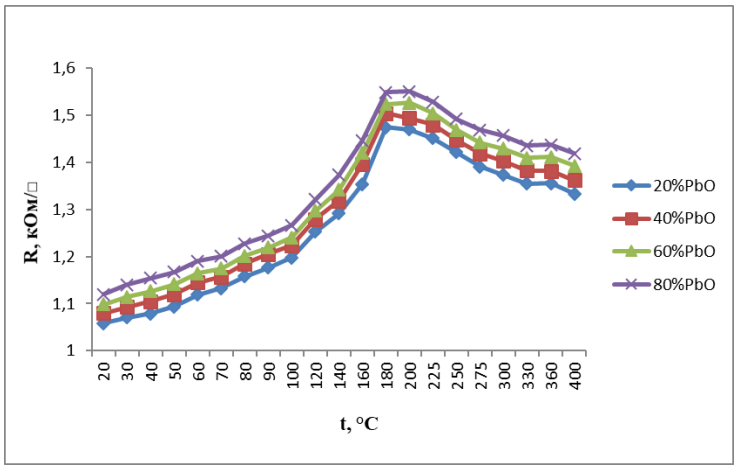


Рис. 1. - Зависимость сенсорного сигнала тонких пленок от температуры, созданных под воздействием композиции различного состава.

Как видно из рис.1, тонкие пленки на поверхности фосфида индия, полученные методом хемостимулированноготермооксидирования при введении хемостимулятора через газовую фазу, обладают сенсорным откликом на угарный газ. Довольно высокие значения сенсорного сигнала при достаточно низких концентрациях газа и малой температуры говорит об эффективности данного метода и дальнейшего исследования образцов.

Благодарности: Кострюков В. Ф., Миттова И. Я.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №18-03-00354_а «Разработка фундаментальных основ химически управляемого синтеза функциональных наноразмерных пленок на полупроводниках А3В5 для опто- и микроэлектроники, газочувствительных сенсоров».

При выполнении работы использовалось оборудование ЦКПО ВГУ.

УСЛОВИЯ СПОНТАННОГО НЕМОНОТОННОГО ПЕРЕМАГНИЧИВАНИЯ В СИНТЕТИЧЕСКИХ ФЕРРИМАГНЕТИКАХ С ПЕРПЕНДИКУЛЯРНОЙ МАГНИТНОЙ АНИЗОТРОПИЕЙ Pt/Co/Ir/Co/Pt

Безверхний А.И.

Россия, Институт проблем химической физики РАН, email: bezverthnii.alex@gmail.com

Синтетические ферримагнетики (СФ) с перпендикулярной магнитной анизотропией (ПМА) это устройства, состоящие из двух тонких ферромагнитных плёнок разной толщины (~1 nm), разделенных слоем немагнитного вещества (~1 nm) посредствам которого между ферромагнитными слоями осуществляется обменное антиферромагнитное RKKY взаимодействие. Антиферромагнитный характер этого взаимодействия делает возможным существование четырёх стабильных состояний намагниченности: два состояния с параллельной намагниченностью в ферромагнитных слоях (P^+ – ↑↑, P^- – ↓↓) и два с антипараллельной (AP^+ – ↓↑, AP^- – ↑↓). Первоначально интерес к таким структурам вызван гигантским магнитосопротивлением (ГМС). Однако в результате измерений было выяснено, что значение ГМС в образцах *Pt/Co/Ir/Co/Pt* ~1% что делает их непригодными для использования в качестве спиновых вентилей. Данные структуры интересны, в первую очередь, наличием взаимодействия Дзялошинского-Мория на интерфейсах Co/Pt и Co/Ir [1], на которых генерируются управляемые спин-поляризованным током скирмионы, а данные структуры могут использоваться в качестве платформ для racetrack памяти. Ранее в СФ *Pt/Co/Ir/Co/Pt* нами были обнаружена немонотонная [2] и осциллирующая [3] релаксации намагниченности. В [2] были предприняты попытки описать немонотонную релаксацию моделью макроспина, однако результаты моделирования непригодны для количественного описания экспериментов. Было установлено, что немонотонная релаксация возникает при условии совпадения полей переходов между трёмя стабильными состояниями намагниченности в [3] (рис. 3(a) и 3(b) в [3]). В этом поле одновременно осуществляются переходы $AP^+ \rightarrow AP^-$ и $AP^- \rightarrow P^-$, в зависимости от направления развёртки поля. Целью данной работы является установление количественных критериев возникновения немонотонной релаксации намагниченности.

В процессе немонотонной релаксации система переходит из состояния AP^+ в энергетически выгодное состояние AP^- через промежуточное состояние P^-, то есть одновременно осуществляются два перехода: $AP^+ \rightarrow AP^-$ и $P^- \rightarrow AP^-$. Для определения количественного условия немонотонной релаксации приравняем поля этих переходов между собой. Для этого следует записать энергии стабильных состояний намагниченности с учётом Зеемановской и обменной энергии:

$$E_{P^+} = -(M_b + M_t)\cdot H + E_{EX} \quad (1)$$

$$E_{AP^+} = -(M_b - M_t)\cdot H - E_{EX} \quad (2)$$

$$E_{AP^-} = (M_b - M_t)\cdot H - E_{EX} \quad (3)$$

$$E_{P^-} = (M_b + M_t)\cdot H + E_{EX} \quad (4)$$

где M_t и M_b – намагниченности верхнего и нижнего обменных слоёв, а E_{EX} – обменная энергия. Для перехода $AP^+ \rightarrow AP^-$ системе необходимо преодолеть потенциальный барьер $U_{AP+\rightarrow AP-} = E_t + E_b$, где $E_t(T)$ и $E_b(T)$ энергии анизотропии верхнего и нижнего ферромагнитных слоёв, поскольку при переходе $AP^+ \rightarrow AP^-$ перемагничиваются оба слоя. Таким образом условием перехода $AP^+ \rightarrow AP^-$ является $E_{AP+} \geq E_{AP-} + E_b + E_t$. Подставляя в это условие выражения (2) и (3) получаем поле перехода $AP^+ \rightarrow AP^-$:

$$H_{AP+\rightarrow AP-} = -\frac{1}{2}\frac{E_b + E_t}{M_b - M_t} \quad (5)$$

Аналогичным образом находим поле перехода $P^- \rightarrow AP^-$:

$$H_{P-.\rightarrow AP-} = -\frac{2E_{EX} - E_t}{2M_t} \quad (6)$$

Приравнивая уравнения (5) и (6) между собой получаем условие немонотонной релаксации намагниченности, выраженное через обменную энергию и энергии анизотропий двух ферромагнитных слоёв СФ:

$$E_t = 2E_{EX}\left(1 - \frac{M_t}{M_b}\right) - E_b\frac{M_t}{M_b} \quad (7)$$

Для проверки данного условия мы подставили экспериментальные значения M_t, M_b и E_{EX} полученные для образца SiO_2/Pt(3.2nm)/Co(1nm)/Ir(1.4nm)/Co(0.7nm)/Pt(3.2nm) при T = 100 K в уравнение (7). В данном образце немонотонная релаксация наблюдается при T = 100 K. Полученная

прямая проходит через экспериментальное значение $E_t(E_b)$ для данной температуры (рис. 1). Так же мы подставили с уравнение (7) имеющиеся экспериментальные данные M_t, M_b и E_{EX} для температур в диапазоне от 50 K до 300 K. Ни одна прямая за исключением прямой показанной на рис. 1, для T = 100 K, не проходила через экспериментальную точку соответствующую своей температуре. Таким образом, уравнение (7) действительно описывает лишь условия немонотонной релаксации намагниченности в СФ.

В СФ с ПМА немонотонная релаксация намагниченности наблюдается при соотношениях энергий анизотропии в ферромагнитных слоях, обеспечивающих совпадение полей переходов между трёмя стабильными состояниями намагниченности. Зная температурные зависимости обменной энергии $E_{EX}(T)$ и энергий анизотропии ферромагнитных слоёв $E_t(T)$ и $E_b(T)$ можно предсказать температуру, при которой будет наблюдаться немонотонная релаксация в СФ.

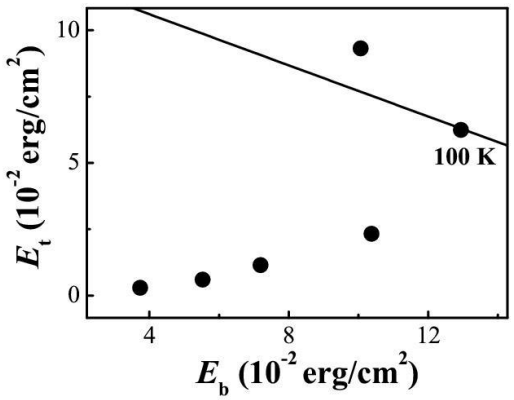


Рис. 1. - Экспериментальное соотношение энергий анизотропии верхнего $E_t(T)$ нижнего $E_b(T)$ ферромагнитных слоёв СФ SiO_2/Pt(3.2nm)/Co(1nm)/Ir(1.4nm)/Co(0.7nm)/Pt(3.2nm при разных температурах. Прямой линией показано условие немонотонной релаксации, заданное уравнением (7) для T = 300 K.

Выражение благодарности

Автор выражает благодарность своему научному руководителю профессору Моргунову Р.Б. за помощь при подготовке и обработке материала для данного тезиса.

Работа выполнена при поддержке гранта 3.1992.2017/4.6 в рамках конкурса научных проектов, выполняемых научными коллективами исследовательских центров и (или) научных лабораторий образовательных организаций высшего образования. Автор благодарен профессору S.Mangin за предоставленные образцы и плодотворные дискуссии.

Список литературы:

1. Shahbazi K., Kim J.-V., Nembach H.T., Shaw J.M., Biscof A., Rossell M.D., Jeudy V., Moore T.A., Marrows C.H. Domain-wall motion and interfacial Dzyaloshinskii-Moriya interaction in Pt/Co/Ir(t_{Ir})/Ta multilayers // Phys. Rev. B. – 2019. –T. 99. – C. 094409.

2. Fache T., Tarazona H.S., Liu J., L'vova G., Applegate M.J., Rojas-Sanchez J.C., Petit-Waletot S., Landauro C.V., Quispe-Marcatoma, Morgunov R., Barnes C.H.W., Mangin S. Nonmonotonic afteressect measurements in perpendicular synthetic ferrimagnets // Phys. Rev. B. – 2018. – T. 98. – C 064410.

3. Моргунов Р. Б., Львова Г. Л. Медленные осцилляции перпендикулярной намагниченности спинового вентиля Pt/Co/Ir/Co/Pt // Письма в ЖЭТФ. – 2018. – Т. 108, – С. 124.

СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА КВАРЦЕ SiO_2 И АЛЬФА-КОРУНДЕ Al_2O_3 И ИХ МОДИФИКАЦИЯ ИОННЫМ ОБЛУЧЕНИЕМ ДЛЯ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СЕНСОРОВ

Воробьева Е.А.

Россия, НИИЯФ МГУ, vorkate89@mail.ru

На сегодняшний день существуют некие проблемы в газочувствительной сенсорике, такие как ложное срабатывание, низкая селективность, высокое энергопотребление. Для обеспечения

безопасности помещений и контроля окружающей среды идет постоянная разработка недорогих портативных газовых датчиков. Одним из возможных решений данных проблем является создание современных газочувствительных сенсоров на основе модифицированных углеродных нанотрубок (УНТ). Уменьшение размеров наночастиц ведет к увеличению эффективной площади для адсорбции газа, что обеспечивают высокую чувствительность сенсоров. Разработка основанных на УНТ сенсорных систем вызывает у исследователей значительный интерес из-за большого потенциала селективного и быстрого детектирования различных газов. Такие сенсоры обладают миниатюрностью и имеют низкое потребление электроэнергии интегральных электронных систем. Для газовой сенсорики важным является то, что нанотрубки представляют собой структуры, имеющие аномально высокую удельную поверхность, которая определяет особенности их сорбционных и электрохимических характеристик. Кроме того, они характеризуются размерами, позволяющими создавать наноразмерные неоднородности в матрице любого, в том числе сенсорного материала. Важна также высокая термическая устойчивость нанотрубок — до 750◦C на воздухе.

В рамках этой работы проведены различные серии экспериментов по синтезу углеродных нанотрубок в виде тонких плёнок на поверхности материалов сенсора, таких как оксид алюминия (альфа-корунд) (см. рис. 1), оксид кремния (см. рис. 2). Массивы нанотрубок были получены пиролитическим газофазным осаждением (ПГО) (метод CVD-chemical vapor deposition) – время синтеза 30 минут, температура синтеза от 700 до 850 ºC. Для синтеза в качестве источника углерода и катализатора подавался раствор ферроцена в циклогексане с помощью перистальтического насоса, технический газ – азот.

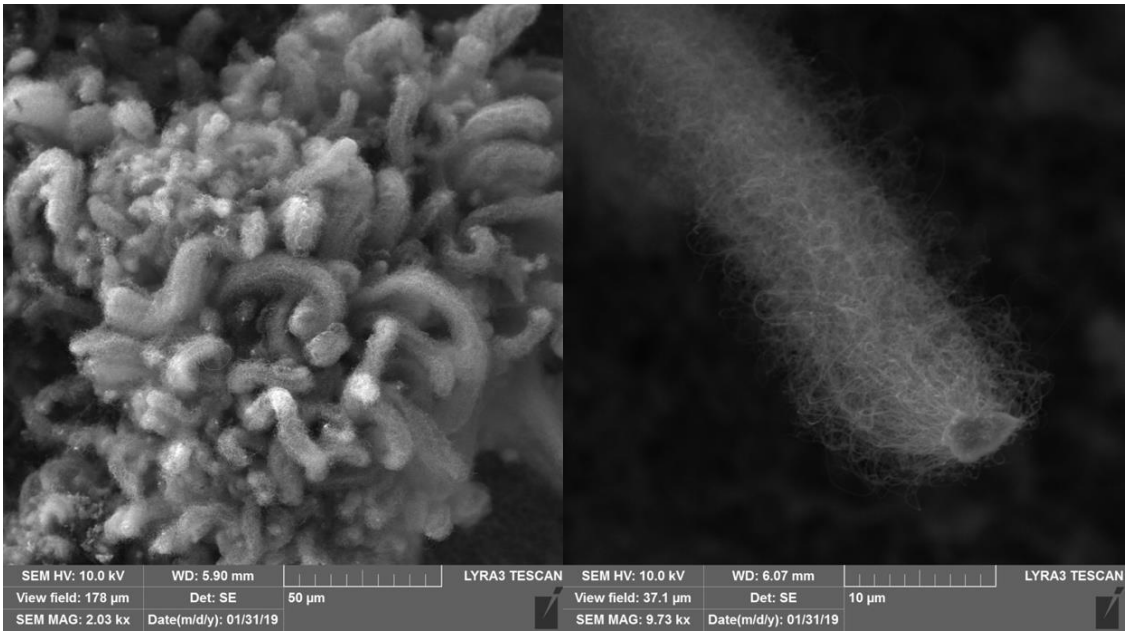


Рис. 1. – СЭМ-изображения углеродных нанотрубок, полученные на оксиде алюминия

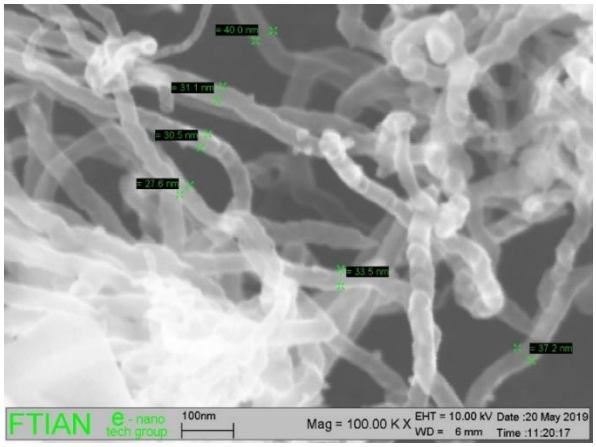


Рис. 2. – СЭМ-изображения углеродных нанотрубок, полученные на оксиде кремния

В работе использовался метод ионного облучения для трансформации электрофизических свойств тонкоплёночных материалов на основе углеродных нанотрубок [1] для применения в газовой сенсорике. Проведение систематического исследования по образованию дефектов и рекристаллизации в углеродных нанотрубках стало возможным после ввода в эксплуатацию экспериментального комплекса на базе ускорителя на энергии до 500 кэВ, позволяющим получать ионы от водорода до радия. Для облучения УНТ наиболее технологичны ионы благородных газов средних энергий, поскольку с их помощью удается не только разрушать стенки УНТ, образуя при этом точечные дефекты и деформацию структуры УНТ в целом, но и сшивать соседние УНТ за счет образования прочных ковалентных связей распыленными углеродными атомами со стенками нанотрубок.

В работе проанализировано воздействие облучения на поверхность углеродных нанотрубок (УНТ) с целью определения возможностей радиационных технологий по изменению структуры УНТ для создания сенсоров газов.

Для исследования микроструктуры образцов до и после ионного облучения использовался сканирующий электронный микроскоп, оснащенный приставкой рентгеновского микроанализа. Для оценки модификации поверхности УНТ также использовалась спектроскопия комбинационного рассеяния. Отношение интегральных интенсивностей D- (от disorder) и G- (от graphite) пиков использовалось для качественного определения степени разупорядочения системы. Анализ отношения I_D/I_G из спектров комбинационного рассеяния света указывает на увеличение степени дефектности МУНТ с увеличением флюенса облучения: разрушая верхние оболочки нанотрубок, изменяется и тип проводимости.

Ионная имплантация различными ионами с разной дозой и энергией позволяет контролируемым образом изменять электрофизические свойства образцов тонкоплёночных материалов на основе углеродных нанотрубок для применения в газовой сенсорике.

Автор благодарит за помощь в работе заведующего лабораторией Шемухина А.А., научного сотрудника Балакшина Ю.В., аспирантку Кожемяко А.В.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-33-20248 «Ионная имплантация как метод трансформации хемосенсорных и оптических свойств тонкоплёночных наноструктур, получаемых с помощью печатных технологий высокого разрешения».

Список литературы:

1. Kushkina K.D., Shemukhin A.A., Vorobyeva E.A., Bukunov K.A., Evseev A.P., Tatarintsev A.A., Maslakov K.I., Chechenin N.G., Chernysh V.S. Evolution of the multi-walled carbon nanotubes structure with increasing fluence of He ion irradiation // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2018. – Т. 430, С. – 11-17.

ФОРМИРОВАНИЕ Cu/W НАНОКОМПОЗИТА ИЗ НАНОМНОГОСЛОЙНОЙ СТРУКТУРЫ: РОЛЬ ОСТАТОЧНЫХ МЕХАНИЧЕСКИХ НАПРЯЖЕНИЙ И ТОЛЩИНЫ НАНОСЛОЕВ

Дружинин А.В.

Россия, НИТУ «МИСиС», druzhininsas@mail.ru

Наномногослойные структуры (НМС) и нанокомпозиты (НК) представляют собой класс материалов, где хотя бы одна из составляющих фаз имеет размеры порядка десятка нанометров. Уникальные функциональные свойства НМС обусловлены наноразмерными эффектами наряду с влиянием атомной и химической структуры внутренних границ раздела [1]. НМС, состоящие из чередующихся слоев нерастворимых металлов, могут претерпевать превращение в НК (деградация первично созданной многослойной структуры) с контролируемыми механическими, электрическими и термическими свойствами.

Подобное превращение НМС-НК наблюдается в многослойных структурах на основе чередующихся нанослоев меди и вольфрама (5 нм Cu + 5 нм W) в процессе высокотемпературного термического отжига в вакууме [2]. Движущей силой превращения является уменьшение свободной энергии системы, путем уменьшения площади внутренних границ раздела, таких как высокоэнергетические границы W/W и межфазные границы раздела Cu/W.

В настоящей работе изучалось влияние толщины нанослоев меди и вольфрама (3, 5, 10 нм) в Cu/W НМС, полученных магнетронным распылением (подложка: монокристалл α-Al_2O_3), на конечную микроструктуру формируемого НК [3]. Было обнаружено, что с увеличением толщины нанослоев меди

при малых толщинах нанослоев вольфрама, тенденция к сфероидизации зерен вольфрама, внедренных в медную матрицу, растет. Однако, высокие остаточные механические напряжения препятствуют формированию НК: интенсивная рекристаллизация зерен вольфрама и меди начинается после релаксации механических напряжений в нанослоях (наличие порогового напряжения). После напыления в нанослоях наблюдаются высокие сжимающие механические напряжения (–0.5 ÷ –3.0 ГПа для меди; –3.0 ÷ –7.0 ГПа для вольфрама). В данной работе было показано, что появление значительных сжимающих напряжений связано с преобладанием напряжений, вызываемых межфазными границами раздела между слоями меди и вольфрама (т.н. «interface stress»). Все исследованные после магнетронного осаждения НМС обладали ярко выраженной текстурой Cu{111}<–101>||W{110}<–111>. Используя представленную в работе [4] методику, была рассчитана величина напряжений, создаваемых Cu(111)/W(110) границами раздела на смежные слои меди и вольфрама: 11.25 ± 0.56 Дж/м^2. При положительной величине напряжений интерфейса, появляется вогнутая кривизна системы «многослойная пленка-подложка», что вызывает сжатие нанослоев.

В качестве механизма релаксации механических напряжений выступает отток атомов меди из объема многослойной структуры и формирование медных частиц на поверхности НМС. Было обнаружено, что при относительно низких температурах отжига (400–500°C) атомы меди стремятся к кристаллизации в вытянутые граненные кристаллиты, в то время как с ростом температуры (600–700°C), огранка постепенно исчезает и частицы вырождаются в сферы. Температура начала термической деградации НМС определяется кинетикой процесса релаксации механических напряжений и зависит от соотношения толщин нанослоев меди и вольфрама.

Автор выражает благодарность соавторам работы: проф., д.ф.-м.н. Страумалу Б.Б.; коллективу лаборатории 202 «Joining technologies and corrosion» Swiss Federal Laboratories for Material Science and Technology Empa (Dübendorf, Switzerland) в лице Dr. Cancellieri C., Dr. Siol S., Dr. Jeurgens L.P.H., Dr. Ott N., Dr. Janczak-Rusch J.; Dr. Ariosa D. (Universidad de la República, Montevideo, Uruguay).

Работа выполнена при поддержке гранта EU FP7-PEOPLE-2013-IRSES Project EXMONAN-Experimental investigation and modelling of nanoscale solid state reactions with high technological impact (Grant No. 612552) и стипендии НИТУ «МИСиС» для обучения за рубежом.

Список литературы:

1. Barbee T.W. Interfacial effects in multilayers // MRS Proceedings 1998. V.524. P.145-151.
2. Moszner F., Cancellieri C., Chiodi M., Yoon S., Ariosa D., Janczak-Rusch J., Jeurgens L.P.H. Thermal stability of Cu/W nano-multilayers // Acta Materialia 2016. V.107. P.345-353.
3. Druzhinin A.V., Ariosa D., Siol S., Ott N., Straumal B.B., Janczak-Rusch J., Jeurgens L.P.H., Cancellieri C. Effect of the individual layer thickness on the transformation of Cu/W nano-multilayers into nanocomposites // Acta Materialia 2019. Submitted.
4. Ruud J.A., Witvrouw A., Spaepen F. Bulk and interface stresses in silver-nickel multilayered thin films // J. Appl. Phys. 1993. V.74. P.2517-2523.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СФЕРИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ СТАЛЕЙ 316L И 17-4PH

Каплан М.А.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, e-mail: mishakaplan@yandex.ru

В данной работе на установке газовой атомизации VIGA (Vacuum Induction Melt Inert Gas Atomization) с использованием VIM-атомайзеров были получены порошки коррозионностойких сталей 316L и 17-4PH. Размер частиц порошков был определен методом лазерной дифрактометрии с помощью анализатора частиц Analysette 22 NanoTec производителя Fritsch. Структура порошков была исследована с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA II SBU, снабженном приставкой для энергодисперсионного анализа INCA Energy.

Полученные порошки имеют дефекты в виде сателлитов, что может повлиять на текучесть порошка. Повышенное содержание кислорода и азота в образцах порошков может негативно сказаться на характеристиках изготавливаемых из них изделий. В дальнейшем планируется изготовить изделия из данных порошков и определить корреляции между свойствами порошков и свойствами готовых изделий.

Исследуемые порошки предназначены для создания изделий методом селективного лазерного плавления (Selective Laser Melting, SLM). Метод SLM - это перспективная технология для изготовления изделий сложной формы из различных металлов, которые либо очень сложно, либо вообще невозможно получить традиционными методами. Метод SLM использует лазер как источник энергии и порошок как начальное сырье. Изделие изготавливается слой за слоем путем плавления порошка [1].

Процесс создания изделия начинается с нанесения тонкого слоя металлического порошка на платформу в камере, а слияние частиц осуществляется мощным лазерным лучом, который направлен в X и Y направлениях. После завершения сплавления во всем слое происходит понижение уровня платформы. Процесс повторяется до тех пор, пока изделие не будет построено. Все параметры, такие как мощность лазера, скорость сканирования, направление, интервал и толщина слоя могут влиять на микроструктуру готового изделия [2, 3]. Метод SLM обладает значительными преимуществами, в том числе сокращает число необходимых постобработочных этапов, обладает контролем пространственного распределения состава и микроструктуры путем печати с оптимизированными параметрами, а также проектированием сложных конструктивных элементов в сочетании с компьютерной системой [4].

Свойства изделий, полученных SLM методом, были предметом огромного количества работ в течение последних нескольких лет, и было показано, что они могут проявлять необходимые свойства для работы в различных конструкциях и не уступают кованым или литым деталям [5]. Но для получения качественных изделий необходим высококачественный сферический порошок, обладающий однородностью гранулометрического состава. Сферическая форма порошка обеспечивает компактную укладку частиц в объеме и текучесть, которая необходима для подачи порошка [6].

Автор выражает благодарность за помощь в проведении экспериментов и обсуждении полученных результатов к.т.н. М.А. Севостьянову, к.ф.-м.н. А.А. Кирсанкину.

Список литературы

2. Ravi K.Enneti, Rick Morgan, Sundar V.Atre Effect of process parameters on the Selective Laser Melting (SLM) of tungsten // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Volume 71, February 2018, Pages 315-319

3. C.Y. Yap, C.K. Chua, Z.L. Dong, Z.H. Liu, D.Q. Zhang, L.E. Loh, S.L. Sing Review of selective laser melting: Materials and applications // Appl. Phys. Rev., 2 (4) (2015), Article 041101

4. M.A. Smirnov, M.A. Kaplan and M.A. Sevostyanov. Receiving finely divided metal powder by inert gas atomization // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 347 (2018) 012033 doi:10.1088/1757-899X/347/1/012033

5. Decheng Kong, Xiaoqing Ni, Chaofang Dong, Xiaowei Lei, Liang Zhang, Cheng Man, Jizheng Yao, Xuequn Chen, Xiaogang Li Bio-functional and anti-corrosive 3D printing 316L stainless steel fabricated by selective laser melting // Materials & Design, Available online 24 April 2018

6. Imade Koutiri, Etienne Pessard, Patrice Peyre, Ouafae Amlou, Thibaut De Terris Influence of SLM process parameters on the surface finish, porosity rate and fatigue behavior of as-built Inconel 625 parts // Journal of Materials Processing Technology, Volume 255, May 2018, Pages 536-546

7. Wohlers T. Wohlers Report 2014: Additive Manufacturing and 3D Printing State ofthe Industry. Annual Worldwide Progress Report. Wohlers AssociatesInc. 2014. 275 p.

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЦИНКА НА ЭФФЕКТИВНОСТИ КАТОДНОЙ ЗАЩИТЫ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ЖИДКОГО СТЕКЛА, СОДЕРЖАЩЕГО ЦИНК

Ле Хонг Куан

Вьетнам, Российско-Вьетнамский Тропический центр, quanttndvn@gmail.com

Введение. Богатая цинком краска на основе жидкого стекла в настоящее время исследуется и является экологически чистой, нетоксичной и эффективной против коррозии для сталелитейных и металлических работ. Его антикоррозионные свойства эффективны даже при небольшом механическом повреждении покрытия.

Метод спектроэлектрохимический импеданс (EIS) широко используется для оценки защитных свойств покрытий и механизмов защиты от коррозии. Потенциал коррозии позволяет контролировать электрохимическую активность цинкосодержащего покрытия. Авторы утверждают, что разработка E_{cor} цинкосодержащих покрытий тесно связана с отношением активных площадей (цинк / сталь) и

позволяет определять время катодной защиты как время, когда E_{cor} еще ниже, чем потенциал свободной коррозии основной стали.

Объекты, методы исследования. Краска на основе жидкого стекла с различным содержанием цинка по массе представлена в Таблице 1.

Табл. 1. - Соотношение жидкого стекла / цинкового порошка в зависимости от объема образцов краски.

№	Жидкого стекла, % по массе	цинкового порошка, % по массе
1	20	80
2	30	70
3	40	60
4	50	50
5	60	40
6	70	30

Испытуемыми образцами являются стальные пластины Ст.3 с размером 10х15х2мм, покрытые TTL краской. После обработки образцов через 7 дней исследовались свойства пленки.

В этом исследовании эффект антикоррозионной защиты краска на основе жидкого стекла с различным содержанием цинка был изучен с использованием метода спектроэлектрохимический импеданс EIS, измерения потенциала разомкнутой цепи OCP.

Результаты и обсуждение.

Измерение потенциала OCP. На рис. 1 показаны коррозионные потенциалы покрытия TTL после времени погружения в растворе NaCl 3,5%.

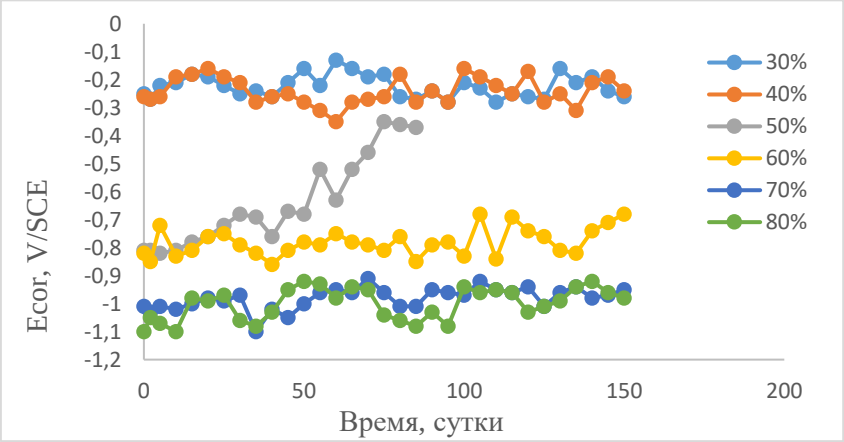


Рис.1 - Коррозионные потенциалы покрытия TTL после времени погружения в растворе NaCl 3,5%

Эффективное время катодной защиты может быть дано, когда время, в которое потенциал коррозия OCP является ниже, чем потенциал свободной коррозии основной стали. В нашем исследовании было установлено, что потенциал свободной коррозии основной стали составляет -0,78 В / SCE. Понятно, что на рисунке 2 покрытие с массовой долей цинка составляет 30% и 40%, в зоне катодной защиты нет никакого смысла. Покрытие содержит 50% цинка по массе эффективной катодной защиты в течение 15 дней, погружения в растворе NaCl 3,5%. Когда содержание цинка увеличивается на 60% по массе, потенциал коррозии колеблется в зоне свободной коррозии основной стали и зоне катодной защиты. Приблизительно после 20 дней погружения он теряет эффект катодной защиты. Только образцы, содержащие 70% и 80% цинка по массе, оставались на зоне для достижения катодной защиты в течение 150 дней после погружения.

Метод электрохимическая импедансная спектроскопия (EIS). На рисунке 2 - показаны изменения EIS после 10 дней погружения в раствор NaCl 3.5%. На рисунке 3 показан электрохимический абсолютного импеданса образцов на частоте 1 мГц после погружения в растворе NaCl 3,5%.

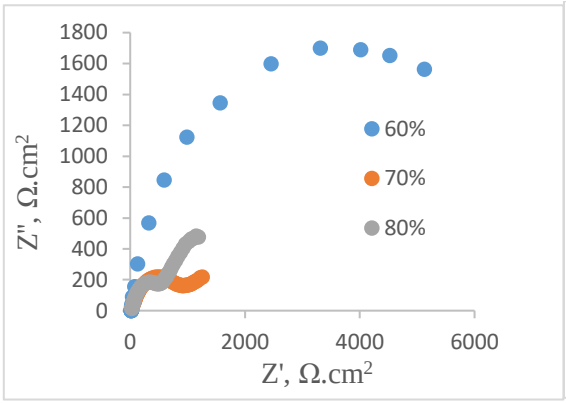


Рис. 2

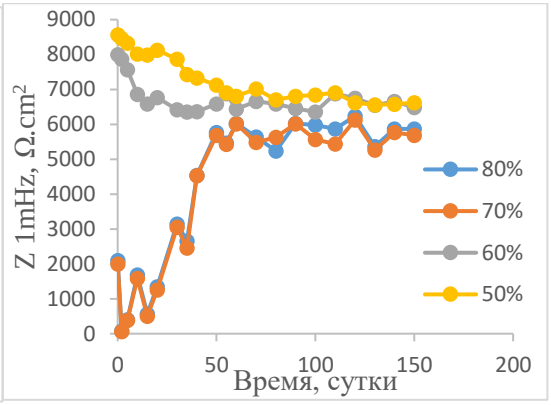


Рис. 3

Спектры электрохимического импеданса покрытия показывают различия в концентрациях цинка в покрытиях. Когда содержание цинка составляет 60% по массе, диаграмма спектра полного сопротивления представляет собой одну полукруг, которая показывает, что покрытие обеспечивает барьерную защиту. Механизм катодной защиты показан, когда покрытие содержит цинка 70% и 80% по массе, когда спектр полного сопротивления показывает два полукруга. В области высоких частот он показывает характеристики покрытия и когда частота уменьшает характеристику процесса коррозии цинка. Спектры полного электрохимического импеданса, показанные, защищены барьерным механизмом в первом полукруге, затем переключитесь на механизм катодной защиты во втором полукруге, что указывает на активацию частиц цинка.

Из рисунка 3 видно, что увеличение содержания цинка приводит к снижению эффективности барьерной защиты, затем на более поздней стадии он показывает защиту от коррозии с помощью механизма катодной защиты. Можно видеть, что, когда содержание цинка составляет менее 60% по массе, значение абсолютного импеданса уменьшается со временем, когда содержание цинка больше 60% по массе, значение абсолютного импеданса увеличивается со временем. Это также показывает, что покрытия на основе жидкого стекла, содержащие цинка 70% или более , могут обеспечить катодную защиту. Постепенное увеличение значение абсолютного импеданса происходит из-за продуктов коррозии цинка, заполненных отверстиями, что приводит к обеспечению дополнительной барьерной защиты.

Выводы. Исходя из результатов изменения потециал OCP и изменения EIS, можно сделать вывод, что покрытий на основе жидкого стекла содержанием цинка может обеспечить катодную защиту с хорошей эффективностью при смешивании содержания цинка от 70% по массе и более.

Автор выражает благодарность директору Российско-Вьетнамского Тропического центра, выступающему в качестве консультанта и научного руководителя работы

Список литературы

1. I. Ulkem, M. Winter. Understanding inorganic zinc-rich primers and specifications// The Journal of Protective Coatings and Linings, 2010, Vol. 12, pp. 40–48.
2. N. Hammouda, H. Chadli. The corrosion protection behaviour of zinc rich epoxy paint in 3% NaCl solution// Adv. Chem. Eng. Sci., 2011, Vol. 1, pp. 51–60.

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ БОЛОМЕТРА НА ЭФФЕКТЕ ЭЛЕКТРОННОГО РАЗОГРЕВА С ПЛАНАРНОЙ АНТЕННОЙ ДЛЯ СРЕДНЕГО ИНФРАКРАСНОГО ДИАПАЗОНА

Малашевич С.В.
Россия, Московский физико-технический институт (государственный университет), malashevich@phystech.edu

Представлены результаты численного моделирования болометра на основе сверхрповодниковых наноструктур, работающего на эффекте разогрева электронного газа, в качестве высокочувствительного широкополосного приемника инфракрасного излучения средствами программного комплекса COMSOL Multiphysics. Болометр представляет собой сверхпроводящий наномостик из тонкой пленки NbN, расположенный в фидере золотой планарной спиральной антенны,

оптимизированной для работы на длине волны 10 мкм [1]. Быстрый отклик и высокая чувствительность сверхпроводникового болометра определяют перспективность его использования как в прямом, так и в гетеродинном режиме детектирования. В зависимости от амплитуды сигнала на промежуточной частоте, образуемого в результате смешения исследуемого сигнала с излучением гетеродина, происходит модуляция сопротивления болометра, что, в свою очередь, вызывает модуляцию сигнала на выходе детектора. Первый эксперимент в режиме гетеродинного детектирования для среднего инфракрасного диапазона был проведен для болометра без планарной антенны, имеющего размеры чувствительного сверхпроводящего участка около 20 мкм [2]. На практике, для улучшения согласования с излучением, дополнительно используют полусферическую линзу. Теоретическое значение эффективности рассчитано с учетом оптических свойств сверхпроводящего наномостика из NbN [3] для плоскопараллельно падающей волны для болометра и для системы болометр-линза.

Выражение благодарности: *А. Игнатов*[1], *О. Бендеров*[1], *Ю. Лобанов*[2], *М. Щербатенко*[2]

[1] Московский физико-технический институт (государственный университет), г. Долгопрудный
[2] Московский государственный педагогический университет, г. Москва

Список литературы:

1. Michael Shcherbatenko, Yury Lobanov, Oleg Benderov, Alexander Shurakov, Anton Ignatov, Nadezhda Titova, Matvey Finkel, Sergey Maslennikov, Natalya Kaurova, Boris M. Voronov, Alexander Rodin, Teunis M. Klapwijk, and Gregory N. Gol’tsman, Antenna-Coupled 30 THz Hot Electron Bolometer Mixers, 26TH INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON SPACE TERAHERTZ TECHNOLOGY, CAMBRIDGE, MA, 16-18 MARCH, 2015, P. 27
2. S.N. Maslennikov, M.I. Finkel, S.V. Antipov, S.L. Polyakov, W. Zhang, R. Ozhegov, Yu.B. Vachtomin, S.I. Svechnikov, K.V. Smirnov, Yu .R Korotetskaya, N.S. Kaurova, B.M. Voronov, and G.N. Gol'tsman, Spiral antenna coupled and directly coupled NbN HEB mixers in the frequency range from 1 to 70 THz, 17th International Symposium on Space Terahertz Technology, TH3-I, 2006
a. Vikas, “Engineering the Optical Properties of Subwavelength Devices and Materials,” Ph.D. thesis, Massachusetts Institute of Technology, 2007

СТРУКТУРА ЭЛЕКТРОВЗРЫВНОГО ПОКРЫТИЯ СИСТЕМЫ ZnO-Ag

Московский С.В.
Россия, Сибирский государственный индустриальный университет, psk-svm@yandex.ru

В работе впервые получены электроэрозионностойкие покрытия системы ZnO-Ag методом электровзрывного напыления. Структура покрытий изучена методом атомно-силовой микроскопии и сканирующей электронной микроскопии. Сформированное покрытие является однородным по структуре композиционным материалом, состоящим из серебряной матрицы и расположенных в ней включений ZnO. Проведены испытания напыленных покрытий на электроэрозионную стойкость в условиях дуговой эрозии.

Объектом исследований являлись медные контакты контактора КПВ-604, на контактных поверхностях которых электровзрывным методом было сформировано системы ZnO-Ag. Методами сканирующей электронной микроскопии проведены исследования структуры и элементного состава поперечного шлифа системы «покрытие/подложка» сформированной электровзрывным методом. Анализ полученных результатов показывает, что сформированное покрытие является однородным по структуре композиционным материалом. По морфологии структуры и контрасту травления формирующееся покрытие состоит из светлой серебряной матрицы и темных включений ZnO с размерами, изменяющимися в пределах от 0,3 до 0,5 мкм. Элементный состав покрытия анализировали методами микрорентгеноспектрального анализа. Анализируя результаты можно отметить, что концентрации меди, кислорода и серебра в покрытии незначительно изменяются по его толщине. Этот факт также свидетельствует о структурной однородности полученного покрытия.

Атомно-силовую микроскопию проводили в слое покрытия, расположенном на расстоянии 10 мкм от поверхности покрытия, а также на границе раздела между покрытием и медной подложкой. Поскольку электровзрывное покрытие образовано серебряной матрицей и расположенными в ней частицами порошка ZnO, то мелкие частицы порошка ZnO могут выкрашиваться из матрицы при приготовлении шлифа. В этом случае на месте выпавших частиц образуются поры глубиной от 30 до

100 нм и шириной от 2 до 5 нм. Частицы ZnO диспергируется до 2…5 нм в процессе электрического взрыва при формировании импульсной плазменной струи продуктов электрического взрыва проводников. Также выявляются отдельные крупные частицы различной формы с размерами от 10 до 15 нм. Эти частицы ZnO не выкрашиваются из серебряной матрицы при приготовлении шлифа, резко выделяются цветом (они более светлые по сравнению с матрицей). Они хаотически расположены в серебряной матрице. Крупные частицы имеют сложное строение. Характерными структурными единицами, из которых они состоят являются сферы (глобулы) диаметром от 2 до 5 нм (это мелкие сферические частицы, описанные выше). Соотношение серебряной матрицы, крупных и мелких частиц порошка ZnO составляет 0,6:0,15:0,25. Если учесть, что крупные частицы ZnO состоят из более мелких глобулярных частиц ZnO, то соотношение серебряной матрицы и включений порошка ZnO составляет 0,6:0,4. Это соотношение пропорционально содержанию порошка ZnO и серебряной фольги, используемых для электровзрывного напыления.

Таким образом, удалось выявить важный структурный элемент – глобулу ZnO, частицу сферической формы диаметром от 2 до 5 нм. Налицо многоуровневая иерархическая структура покрытия системы ZnO-Ag в основе которой лежат однотипные сферические частицы ZnO диаметром от 2 до 5 нм. Единая структурная единица, из которой состоят включения ZnO, расположенные в серебряной матрице – очень важный аргумент в пользу фрактального механизма формирования электровзрывного покрытия. Такие частицы составляют первый иерархический уровень структуры электровзрывного покрытия системы ZnO-Ag. Второй иерархический уровень составляют глобулы крупные частицы различной формы с размерами от 10 до 15 нм, которые в свою очередь, формируют седимент частицы микронных размеров неправильной формы, выявленные методом сканирующей электронной микроскопии.

На границе раздела между покрытием и медной подложкой различимы темные впадины размером от 10 до 15 нм. Из них выкрошились крупные частицы ZnO, о которых речь шла выше. Кроме того, на границе раздела покрытие/подложка в серебряной матрице возникают поверхностные периодические структуры (ППС). Секущая, проведенная перпендикулярно данным структурным образованиям дает основание утверждать, что длинна волны в них составляет в среднем 3 нм. Структуры представляют собой остаточный нанорельеф поверхности. После окончания воздействия импульсной плазменной струи продуктов электрического взрыва проводников на подложку и остывания поверхности наведенный рельеф закрепляется в виде ППС. Конкретными процессами их образования могут быть испарение, оплавление поверхности и вытеснение расплава избыточным давлением паров, термокапиллярные явления и термохимические реакции, термические деформации, возникновение и развитие различных неустойчивостей, таких как Релея-Тейлора, Кельвина-Гельмгольца, Марангони и др. В целом явление носит универсальный характер и представляет собой пример самоорганизации в системе, где изначально отсутствуют выделенные направления и структуры. Энергетические режимы получения ППС соответствуют нагреву материала до температуры, примерно равной температуре плавления (нижний предел), но не выше температуры развитого испарения. Именно такой режим был использован при электровзрывном напылении в настоящей работе.

Профилометрия поверхности показала, что параметр шероховатости электровзрывного покрытия системы ZnO-Ag составляет 73 нм. Максимальный выступ профиля в этом случае достигает значения 536,85 нм, а впадина – 497,5нм. Сравнивая параметры шероховатости на границе электровзрывного покрытия с подложкой со значением параметра шероховатости в слое покрытия, расположенном на расстоянии 10 мкм можно отметить, что они отличаются на 28 %. На рис. 3, а 35 % фотографии занимает подложка, а 65 % – покрытие. Это дает основание заключить, что шероховатость подложки ниже шероховатости покрытия. Это является закономерным, поскольку из-за выпавших из серебряной матрицы включений ZnO параметр шероховатости покрытия увеличивается.

Механизм сборки такого сложного многоуровневого CdO в серебряной матрице можно представить следующим образом. Единый размер r1 сферических частиц CdO первого уровня иерархии может быть объяснен в рамках модели диффузионно-лимитированной агрегации по механизму диффузионно-лимитируемой агрегации «частица-кластер». В кластер, который превратится затем в сферу диаметром от 2 до 5 нм, собираются плазменные компоненты многофазной струи продуктов электрического взрыва проводников, распределенные в некотором эффективном объеме на некотором эффективном пространстве интерфейса подложки того же размера. Следует отметить, что размер эффективного объема, в котором происходит образование заготовок сферических частиц первого уровня иерархии, будет зависеть от состава взрываемых проводников и температуры.

Проанализируем зависимость контактного сопротивления (R) от числа циклов включения/отключения (N) при испытаниях покрытий системы ZnO-Ag на электроэрозионную стойкость в условиях дуговой эрозии. В начале эксперимента значение R контактов составляет 11, 7,5 и 9,5 мкОм для фаз L1, L2 и L3 соответственно. После осуществления первых циклов включения/отключения R начинает уменьшаться от начальных значений по линейной зависимости до следующих значений: для фазы L1 значение R составляет 6,3 мкОм при N = 3059; для фазы L2 значение R составляет 4,7 мкОм при N = 2956 и является наименьшим среди всех фаз; для фазы L3 значение R составляет 5,4 мкОм при N = 3211. Постепенное снижение R при изменении N от 0 до 3211 говорит о том, что на этом участке испытаний происходит постепенная приработка контактов вследствие чего создается стабильная шероховатость поверхности. На следующем участке кривой с увеличением N происходит увеличение R до максимальных значений: для фазы L1 значение R = 15,6 мкОм при N = 5015; для фазы L2 значение R =13,3 мкОм при N = 5123 и является наименьшим; для фазы L3 значение R = 14,3 мкОм при N = 4967. Это свидетельствует о том, что на настоящем этапе эксперимента начинается интенсивное испарение легкоплавкой серебряной матрицы под воздействием электрической дуги. Поверхность контакта обогащается частицами порошка ZnO, обладающего меньшей электропроводностью по сравнению с серебром. По этой причине увеличивается контактное сопротивление на этом участке графика. При достижении максимальных значений R на всех трех фазах с дальнейшем увеличением N электрическое сопротивление снова уменьшается. Это вызвано тем, что при N ≈ 5000 вследствие испарения серебра поверхность контактов максимально обогащается тугоплавкими частицами ZnO, обладающий низкой электропроводностью. По достижению N ≈ 5000 происходит механическое удаление скоплений частиц ZnO на поверхности контакта. Вследствие этого электрическое сопротивление снова уменьшается, а именно для фаз L1 и L2 значения R составляют 6,2 мкОм при N =6023 и 4 мкОм при N =5983 соответственно. Для L3 значение R = 5,7 мкОм при N = 6122. Проведенные испытания показали, что сформированные покрытия системы Ag-ZnO удовлетворяют испытаниям пускателей на коммутационную износостойкость.

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 18-79-00013).

Выражение благодарности. Автор тезисов благодарит научного консультанта доктора технических наук, доцента Романова Дениса Анатольевича.

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ НАНОМАТЕРИАЛАМИ ХРОМОВЫЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ

Насрауи М.М.

Россия, Тамбовский государственный технический университет, nasraoui.mariem@gmail.com

Введение. Ранее проведенные исследования показали, что использование нанодобавок в гальванических процессах позволяет получать положительные результаты с точки зрения повышения функциональных свойств гальванических покрытий в частности, микротвёрдости [1-3].

Целью работы является изучение влияния добавок: МУНТ «Таунит», наноалмазов и одностенных углеродных нанотрубок в электролит хромирования на микротвердость хромового покрытия.

Методы и материалы. Получение гальванического хромового покрытия осуществляли с использованием стандартного сульфатного электролита хрома следующего состава: ангидрид хрома CrO_3 250 г / л и серная кислота H_2SO_4 2,5 г / л.

Первая нанодобавка: фуллереноподобные многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) - зарегистрированный под торговой маркой «Таунит». Концентрация МУНТ «Таунит» в электролите варьировалась от 10 до 125 мг / л.

Вторая нанодобавка: водная суспензия алмазной шихты, содержащая 62 мас. %, а также детонационные наноалмазы, полученные детонирующими зарядами TG 50/50. Концентрация наноалмазов в электролите варьировалась от 4 до 16 г / л.

Третья нанодобавка: одностенные углеродные нанотрубки. Концентрация одностенных углеродных нанотрубок в электролите варьировалась от 50 до 90 г / л.

В качестве катода использовались квадратные пластины из стали Ст3 площадью 0,1 $дм^2$ (30х30 мм). Была покрыта только сторона, обращенная к аноду; обратная сторона была изолирована. В качестве анода использовали пластину размером 30х30 мм следующего состава: 10% олова и 90% свинца. Соотношение площадей анод - катод 1: 1. При нанесении хромового покрытия температура

электролита автоматически поддерживалась на уровне 55°С. Микротвердость покрытия Hμ измеряли с использованием прибора ПМТ-3М. На каждом образце микротвердость измерялась в 5 точках, в которых отпечатки были симметричными, после чего результат усреднялся. Затем проводилось усреднение всех образцов каждого эксперимента. Результаты исследований представлены в таблицах 1, 2 и 3.

Таблица 1. Результаты экспериментов по определению микротвердости хромового покрытия с добавлением МУНТ.

№ эксп.	Концентрация МУНТ, мг/ л	Микротвёрдость, кг/мм^2
1	0	853
2	10	895
3	20	944
4	30	970
5	40	988
6	50	1002
7	60	1010
8	70	1022
9	80	1024
10	90	1022
11	100	1014
12	125	995

Таблица 2. Результаты экспериментов по определению микротвердости хромового покрытия с добавлением наноалмазов.

№ эксп.	Концентрация наноалмазов, г/ л	Микротвёрдость, кг/мм^2
1	0	853
2	4	1009
3	8	1022
4	12	1050
5	16	983

Таблица 3. Результаты экспериментов по определению микротвёрдости хромового покрытия с добавлением одностенных углеродных нанотрубок.

№ п/п	Концентрация трубок, мг/л	Микротвёрдость, кг/мм^2
1	0	737
2	50	858
3	60	846
4	70	810
5	80	758
6	90	715

В результате проведенных экспериментов выявлено, что:

1) Микротвёрдость хромового покрытия увеличивается до 1024 кг / мм^2 с добавлением МУНТ «Таунит» 80 мг / л (по сравнению с хромовым покрытием, полученным из стандартного электролита хромирования без добавок, увеличение микротвердости составляет 20%).

2) Микротвёрдость хромового покрытия увеличивается с 853 кг / мм^2 до 1050 кг / мм^2 с добавлением наноалмазов (12 г / л) (по сравнению с хромовым покрытием, полученным из стандартного электролита хромирования без добавок, увеличение микротвердости составляет 23%).

3) Микротвёрдость хромового покрытия возрастает до 858 кг/мм^2 при увеличении концентрации одностенных углеродных нанотрубок до 50 мг/л (по сравнению с хромовым покрытием, полученным из стандартного электролита хромирования без добавок, увеличение микротвёрдости составляет 16%).

При дальнейшем увеличении концентрации одностенных углеродных нанотрубок микротвёрдость хромового покрытия уменьшается.

Заключение:

Такие позитивные результаты применения МУНТ, наноалмазов и одностенных углеродных нанотрубок в гальванотехнике определяет целесообразность проведения исследований влияния их смеси на характеристики гальванических процессов и, в частности, микротвёрдость хромовых покрытий.

Благодарности: Автор выражает благодарность научному руководителю: доктору технических наук, профессору Литовку Ю.В., Кузнецову О.А. и Долматову В.Ю.

Список литературы:

1. M. Zhou, Y. Mai, H. Ling, F. Chen, W. Lian, X. Jie, Electrodeposition of CNTs/copper composite coatings with enhanced tribological performance from a low concentration CNTs colloidal solution, Mater. Res. Bull. 2018, V. 97, P. 537-543.

2. Y. Feng, G.E. McGuire, O.A. Shenderova, H. Ke, S.L. Burkett, Fabrication of copper/carbon nanotube composite thin films byperiodic pulse reverse electroplating using nanodiamond as a dispersing agent, Thin Solid Films, 2016, V. 615, P. 116-121.

3. D.G. Liu, J. Sun, K.J. Song, L.M. Luo, Super-low friction nickel based carbon nanotube composite coating electro-deposited from eutectic solvents. Diam. Relat. Mater., 2017, V. 74, P. 229-232.

ИССЛЕДОВАНИЕ КЕРАМИКОПОДОБНЫХ ДИОКСИД ЦИРКОНИЕВЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧАЕМЫХ МИКРОДУГОВЫМ ОКСИДИРОВАНИЕМ С ДОБАВЛЕНИЕМ В ЭЛЕКТРОЛИТ НАНОПОРОШКА ОКСИДА ИТТРИЯ

Панасова Г.В.[1,2]

[1]Россия, ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша»,

[2]Россия, МАИ, galinapanasova1@gmail.com

На сегодняшний день одним из перспективных методов получения диоксид циркониевых покрытий является метод микродугового оксидирования (МДО) [1]. МДО-покрытия имеют слоистую структуру, содержащую тонкий барьерный слой, основной оксидный слой и верхний слой, который также содержит элементы компонентов электролита [2]. Благодаря такой структуре покрытия имеют низкую теплопроводность, которая может достигать 0,2 Вт/м*К для МДО-покрытий из диоксида циркония. Керамические покрытия из диоксида циркония, получаемые методом МДО перспективны для использования в качестве теплозащитных слоев [1, 3]. Стабилизация тетрагональной фазы в МДО покрытии позволяет улучшить его функциональные свойства. Было показано, что МДО в электролите-суспензии с добавками нанопорошка оксида иттрия позволяет получать диоксид циркониевые покрытия тетрагональной модификации [4, 5].

В данной работе исследованы структура и свойства керамикоподобных диоксид циркониевых покрытий, получаемых микродуговым оксидированием с добавлением в электролит нанопорошка оксида иттрия.

Керамикоподобные МДО-покрытия формировали на дисковых образцах цирконий-ниобиевого сплава Э110 (Nb – 1%) в водном растворе гипофосфита натрия (5 г/л) и жидкого стекла (9 г/л) с добавкой 6 г/л нанопорошка оксида иттрия. МДО-обработку проводили в анодно-катодном режиме с соотношением токов 1:1 и средней плотности тока 20 и 30 А/дм^2.

Размер частиц порошка в электролите контролировали с использованием метода динамического рассеяния света. Толщины покрытий оценивали с помощью вихретокового толщиномера. Исследования морфологии поверхностного слоя покрытий проводили на растровом электронном микроскопе (РЭМ) Quanta 600. Рентгенофазовый анализ покрытий проводили в медном $\lambda_{K\alpha1,2}$ излучении на рентгеновском дифрактометре Empyrean PANalytical. Фазы идентифицировали по базе данных ICDDPDF-2. Определение адгезии покрытия проводили методом скретч тестирования в соответствии с «Методикой измерения адгезии покрытия» алмазным индентором при линейно возрастающей нагрузке от 1 до 200 Н при скорости нагружения 50 Н/мин. Длина царапины - 10 мм.

Исследование состояния частиц оксида иттрия в электролите показало, что их средний размер составляет ~ 255 нм (~21%). Толщины полученных покрытий составили 100 и 120 мкм, для плотностей тока 20 и 30 А/дм^2, соответственно. Покрытия имеют типичную для диоксид циркониевых МДО-покрытий структуру, состоящую из двух типов областей: кратерной и глобулярной. Рентгенофазовый

анализ показал, что добавка нанопорошка оксида иттрия в электролит в количестве 6 г/л, приводит к полной стабилизации тетрагональной фазы диоксида циркония как при плотности тока МДО 20 А/дм^2 (рисунок 1), так и при 30 А/дм^2.

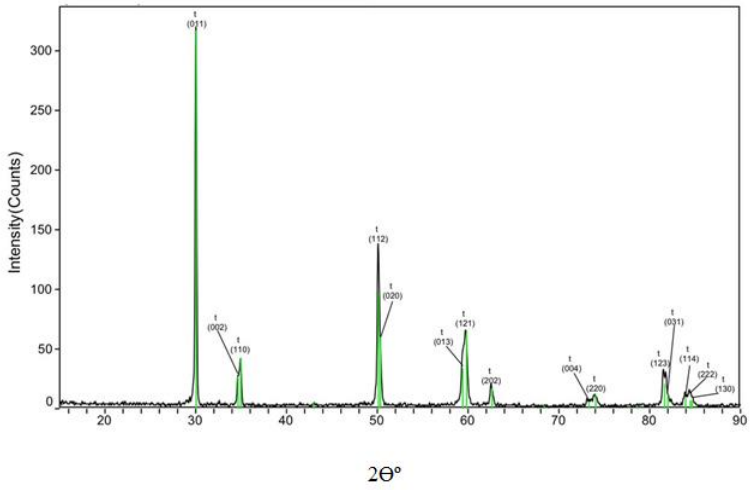
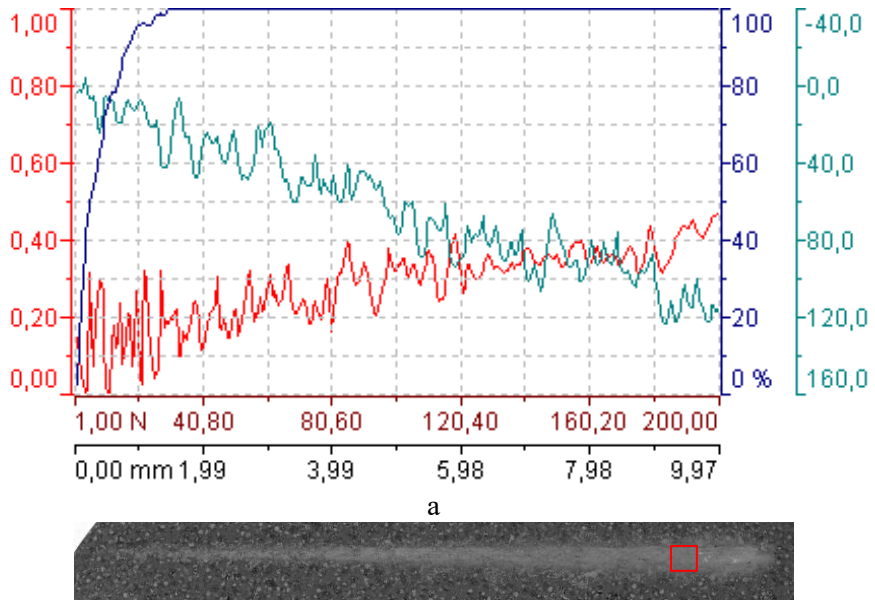


Рис. 1 - дифрактограмма диоксид циркониевого МДО-покрытия, полученного при плотности тока обработки 20 А/дм^2.

При исследовании шероховатости полученных покрытий было выявлено, что значение параметра Ra возрастает с увеличением плотности тока МДО. Так для покрытия, полученного при 20 А/дм^2, Ra=2,8 мкм, а для покрытия, полученного при 30 А/дм^2 шероховатость составила - 6,9 мкм.

Результаты скретч тестирования керамикоподобного диоксид циркониевого МДО-покрытия, полученного при плотности тока 20 А/дм^2 приведены на рисунке 2 а. Сравнение графиков изменения коэффициента трения μ, глубины проникновения Pd и сигнала акустической эмиссии с РЭМ-изображением полученной царапины показало, что критическая нагрузка разрушения покрытия составляет ~ 180 Н. Увеличение сигнала акустической эмиссии позволяет предположить разрушение верхнего (технологического) слоя покрытия при 20 Н. Участок царапины, соответствующий разрушению нижнего слоя покрытия при критической нагрузке выделен красным квадратом на рисунке 2 б. С увеличением глубины проникновения индентора и нагрузки коэффициент трения увеличивается до 0,4. Определенная по результатам трех испытаний критическая нагрузка разрушения составляет 186 Н, ширина царапины - 623 мкм.



а

б

Рис. 2 – графики изменения коэффициента трения μ (■), глубины проникновения P_d (■), сигнала акустической эмиссии АЭ (■) по длине царапины (а) и изображение РЭМ царапины (б).

Показано, что добавки нанопорошка оксида иттрия в электролит приводят к стабилизации тетрагональной фазы диоксида циркония при плотностях тока 20 и 30 А/дм^2. Шероховатость керамикоподобных МДО-покрытий, возрастает с увеличением плотности тока обработки.

Выражение благодарности. Автор выражает благодарность за помощь в выполнении работы и консультации к.т.н. Савушкиной С.В., Виноградову А.В., Зиловой О.С.

Список использованных источников

1. Суминов И.В., Белкин П.Н., Эпельфельд А.В., Людин В.Б., Крит Б.Л., Борисов А.М. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов. Т. II. М.: Техносфера, 2011. 512 с.
2. Савушкина С.В., Полянский М.Н., Борисов А.М., Виноградов А.В., Люди В.Б., Данькова Т.Е., Агуреев Л.Е.// Поверхность. Рентгеновские, синхронные и нейтронные исследования. 2016. №4. С. 45-50.
3. Apelfeld A.V., Borisov A.M., Krit B.L., Ludin V.B., Polyansky M.N., Romanovsky E.A., Savushkina S.V., Suminov I.V., Tkachenko N.V., Vinogradov A.V., Vostrikov V.G.// Surf. Coat. Technol. V. 269. 2015. P. 279–285.
4. Savushkina S.V., Ashmarin A.A., Apelfeld A.V., Borisov A.M., Vinogradov A.V., Polyansky M.N., Bogdashkina N.L. //Journal of Physics: Conference Series. 2017. V. 857. № 1. P. 012037.
5. A.V. Apelfeld, A.A. Ashmarin, A.M. Borisov, A.V. Vinogradov, S.V. Savushkina, E.A. Shmytkova, Surf. Coat. Technol. 328 (2017) P. 513–517.

СИНТЕЗ МЕТАЛЛОКСИДНЫХ ПЛЕНОК НА ПОВЕРХНОСТИ GaAs, ОБЛАДАЮЩИХ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫМ СИГНАЛОМ К NH_3

Паршина А.С.

Россия, Воронежский государственный университет e-mail: anyuta_parshina@mail.ru

В последнее время в мире все чаще стали применять металлоксидные сенсоры и газоаналитические приборы на их основе. Материалами для таких сенсоров могут выступать различные полупроводниковые оксиды, которые проще всего создавать окислением различных полупроводников, включая полупроводники типа $A^{III}B^{V}$, в частности GaAs.

Тонкие пленки на поверхности GaAs (марка АГЦЧ-1 ориентации (111) концентрация носителей – $1{,}5\cdot10^{18}$–$2{,}5\cdot10^{18}$ см$^{-3}$; удельное сопротивление – 0,010–0,018 Ом·см) синтезировали методом термооксидирования под воздействием композиций хемостимулятор Sb_2O_3 + инертный компонент Y_2O_3 различного состава. Термооксидирование GaAs проводили в горизонтальном кварцевом реакторе, в печи резистивного нагрева МТП-2М-50-500, в токе кислорода 30 л/ч. Рабочая температура составляла 515°С (±1 °С). Температурную регулировку осуществляли с помощью блока ТРМ–10.

Толщина образовавшихся пленок составила 170,3 нм, 273 нм, 354,3 нм и 485,13 нм в направлении увеличения содержания хемостимулятора в композиции. Элементный состав образцов исследовали методом ЛРСМА, данные представлены в табл.1. Содержание кислорода рассчитывалось, как недостающее до 100 %.

Табл. 1 - Элементный состав пленок на GaAs

Состав композиции	Элементный состав пленок			
	Ga, ат. %	As, ат. %	Sb, ат. %	O, ат. %
$(Y_2O_3)_{0,2}(Sb_2O_3)_{0,8}$	36,22	8,12	2,72	52,94
$(Y_2O_3)_{0,4}(Sb_2O_3)_{0,6}$	37,54	8,34	1,84	52,28
$(Y_2O_3)_{0,6}(Sb_2O_3)_{0,4}$	37,82	8,55	1,16	52,47
$(Y_2O_3)_{0,8}(Sb_2O_3)_{0,2}$	38,16	8,32	0,74	52,78

Химический состав пленок был исследован методом ИК-спектроскопии. По результатам исследования в тонких пленках на поверхности GaAs обнаружены химические связи Ga – O, As – O, Sb – O, Ga – As.

В качестве определяемой величины при исследовании газочувствительных свойств выступало поверхностное сопротивление, измерение которого проводилось четырехзондовым методом на установке ЦИУС-4. Оно было измерено на воздухе и в присутствии газа-восстановителя NH_3, концентрация которого составляла 80 ppm. Температурный диапазон – 20 – 400°С. Газочувствительный отклик рассчитывался по следующей формуле:

$$S_г = \frac{R_в}{R_г}, (1)$$

где $R_в$ – удельное поверхностное сопротивление пленок на воздухе, $R_г$ – удельное поверхностное сопротивление пленок в присутствии газа-восстановителя.

Зависимость газовой чувствительности от температуры имеет экстремальный характер (рис.1.). Величина сенсорного сигнала растет от 1,1 до 1,4 условных единиц. Максимальный отклик наблюдается при температуре 260°С.

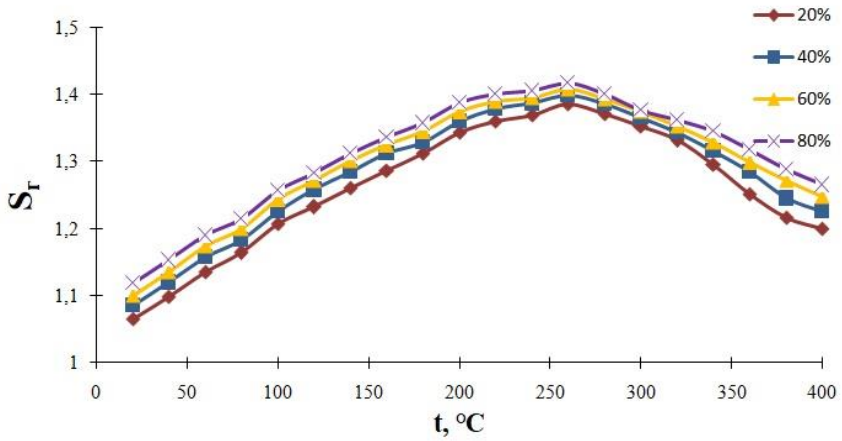


Рис.1. - Газочувствительный отклик тонких пленок в присутствии NH3 (80 ppm); 4 образца с различным содержанием оксида сурьмы (III) в композициях

Благодарности

Выражаю благодарность научному руководителю д.х.н., доц. Кострюкову Виктору Федоровичу и руководителю научной группы д.х.н., проф. Миттовой Ирине Яковлевне за помощь в организации исследований и интерпретации данных.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №18-03-00354_а «Разработка фундаментальных основ химически управляемого синтеза функциональных наноразмерных пленок на полупроводниках А3В5 для опто- и микроэлектроники, газочувствительных сенсоров»

При выполнении работы использовалось оборудование ЦКПО ВГУ.

КЕРМЕТНЫЕ ПЛАЗМЕННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ TiC-Cr_3C_2-WC

Радюк А.А.

Россия, г. Москва, ИМЕТ РАН. vkalita@imet.ac.ru

Газотермические керметные покрытия на основе TiC перспективны и могут конкурировать с WC–Co, так как работают при более высоких температурах, имеют более высокую твердость и имеют меньшую степень растворения карбида в матричной фазе при плазменном напылении. Несмотря на это публикаций по керметным покрытиям с TiC не много. Значительно большее количество публикаций посвящено объемным керметам, полученным жидкофазным спеканием при температурах 1300-1500°С. Последние публикации по объемным керметам сосредоточены преимущественно на повышении их механических свойств за счет формирования прочной связи TiC с матрицей. Это реализуется при легировании керметов дополнительными карбидами Mo_2C, WC, Cr_3C_2, которые формируют кольцевую зону вокруг TiC карбида. Кольцевая зона, при ограничении её толщины, лучше смачивается жидкой матричной фазой и более пластична, чем TiC. Дополнительное содержание углерода используется для

противодействия кислороду, содержание которого после механического легирования (МЛ) повышается до 4%.

В данном исследовании предпринята попытка оптимизировать состав и структуру керметных порошков для напыления пяти составов на основе 45TiC-10Cr_3C_2-5WC и 40% матричной фазы в которой присутствовал дополнительный углерод в количестве: 0%, 1,4%, 2% и 2,8%. В четырех керметах матрица была на основе Ni-20Cr с разным содержанием дополнительного углерода. В одном кермете в качестве основы матрицы применили промышленный сплав 38,5Co-32Ni-21Cr-8Al-0,5Y с 2% углерода. Во всех матрицах дополнительно использовали 11-13,8% Mo. Холодно прессованные порошки спекали в вакууме при 1450°С, 1 час. Порошки для напыления получали дроблением спеков и последующим рассевом на ситах. В напыляемых порошках получили частицы с плотной структурой и нужного фазового состава. Последнее трудно получить при малом времени пребывания напыляемой частицы в расплавленном состоянии в плазменной струе.

Покрытия напыляли на универсальной плазменной установке УПУ-3д. Использовали стандартный плазмотрон марки ПП-25 с диаметром сопла анода 6 мм. Водоохлаждаемую насадку к плазмотрону с длинной 170мм равной дистанции напыления использовали для местной защиты напыляемого порошка от атмосферы воздуха. Насадка разработана в ИМЕТ РАН и подробно описана в монографии [1]. В порошке для напыления карбиды распределены относительно равномерно, в покрытии в меньшей степени. После жидкофазного спекания в керметах не фиксируется WC и Mo, часть карбида хрома переходит в другое структурное состояние. Предполагается, что исходные карбиды частично растворяются в матричной фазе и при затвердевании формируют кольцевую зону вокруг исходного TiC карбида с участием карбидов Cr_3C_2 и WC и матричных элементов. Вместо TiC рентгеновский анализ фиксирует $TiMoC_2$ карбид с уменьшенным периодом решетки. При изготовлении порошка для напыления (смешение, обработка МЛ, спекание, дробление) потери углерода относительно исходных составов составили в среднем 5,8%, по сравнению с 10,3% в ранее выполненных экспериментах. Средние относительные потери углерода при напылении, 6,25% остались на уровне предыдущего эксперимента, 6,4%. В покрытии убыль углерода относительно содержания номинального состава составила от 9,46 до 16,91%. В абсолютном отношении общие потери углерода лежат в пределах от 0,95 до 2,01% и видимо растут при увеличении количества дополнительно введенного углерода вследствие меньшей устойчивости его в соединениях с Cr, Mo и Ni или в свободном состоянии. Оставшийся дополнительно введенный углерод в керметном покрытии расходуется на формирование новых наноразмерных карбидов, упрочняющих матричную фазу. В среднем при введении 2% дополнительного углерода в шихту при изготовлении порошка и при напылении теряется 1,18%, это количество по минимуму надо дополнительно закладывать в исходный состав кермета.

По данным рентгенофазового анализа среднее содержание $TiMoC_2$ фазы в покрытиях для четырех керметов 76%, что выше ее содержания 72% в порошках для напыления. Содержание $TiMoC_2$ в покрытиях повышается за счет карбида хрома, матричных элементов: Ni, Cr, Mo и дополнительного углерода, формирующих неравновесные карбиды, вследствие высоких скоростей затвердевания при напылении. Содержание исходных карбидов в покрытиях, замеренное оптической микроскопией, снижается с 71% в порошке до 48% при минимальной мощности плазмы и до 36% при максимальной мощности. Можно предположить, что часть карбидов с меньшими размерами растворялась при напылении. Некоторые частицы покрытия содержат меньшее количество исходных карбидов, по всей видимости эти частицы были нагреты в плазме до больших температур, имели меньшие размеры, или попали в более высокотемпературную область плазменной струи. Растворение исходных карбидов может приводить к легированию ими матричной фазы. При плазменном напылении кольцевая зона растворяется в жидкой матричной фазе и при затвердевании напыляемых частиц на подложке формируется в неравновесном состоянии с переменным составом, что снижает визуальный контраст в оптическом микроскопе между исходными карбидами и матричной фазой (рис.1). Этот эффект становится заметнее с увеличением мощности плазменной струи.

Микротвердость покрытий при нагрузках на индентор 20 и 200г. повышается с увеличением мощности плазмотрона. При нулевом содержании дополнительного углерода максимальное значение микротвердости покрытия при нагрузках на индентор 20г. выше микротвердости исходного порошка. При повышении содержания дополнительного углерода микротвердость покрытия при нагрузке 20г. немного ниже микротвердости исходного порошка. Так при нагрузке на индентор 20г. среднее значение микротвердости покрытий для всех покрытий 22,01 ГПа, что ниже средних значений микротвердости

для всех порошков, 23,51 ГПа. При нагрузке на индентор 200г. среднее значение микротвердости покрытий для всех покрытий 15,88 ГПа немного выше средних значений микротвердости для всех порошков, 15,17 ГПа. Максимальное значение микротвердости покрытия при нагрузках на индентор 200 г повышается с 12,68 ГПа до 16,61 ГПа при увеличении количества дополнительно введенного углерода от 0 до 1,4%. При нагрузке на индентор 200г. максимальные значение микротвердости покрытий во всех случаях выше микротвердости исходных порошков.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований № 17-08-00059 а. Проведение экспериментов по плазменному напылению выполнено по государственному заданию № 007-00129-19-00.

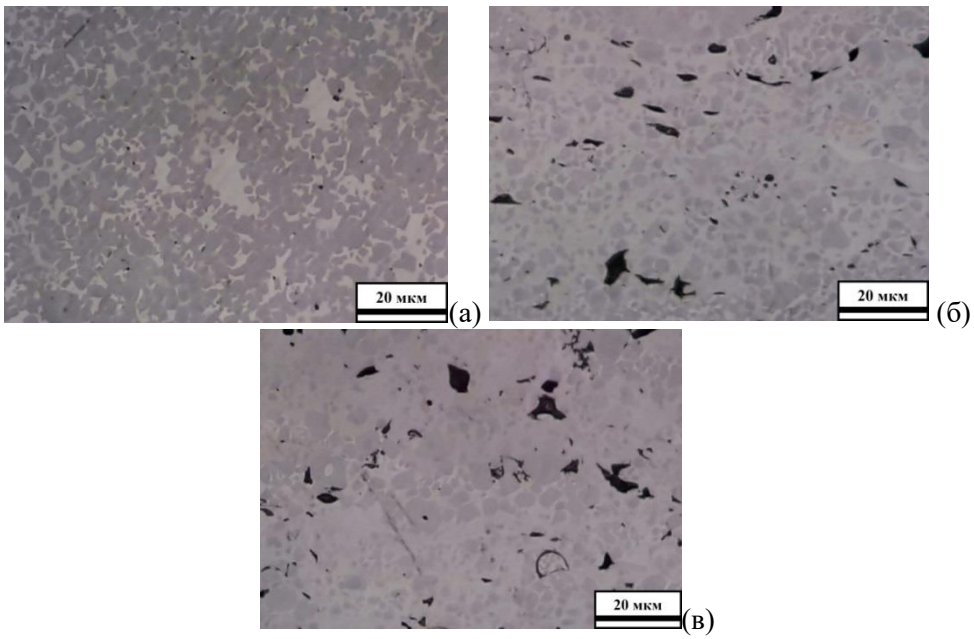


Рис.1. - Микроструктура кермета 45TiC-10Cr_3C_2-5WC–38%(38,5Co-32Ni-21Cr-8Al-0,5Y)- 2%C: (а) - порошок, (б) – покрытие при N_{ef} =9,3 кВт, T=20°C и (в) – покрытие при N_{ef} =16,9 кВт, T=400°C.

Где: N_{ef} – эффективная электрическая мощность в плазмотроне, T – температура нагрева подложки перед напылением.

Список литературы:

1. Калита В.И., Комлев Д.И. Плазменные покрытия с нанокристаллической и аморфной структурой. М., Издательский дом Библиотека, 2008, 400 с

СТРУКТУРА ПЛЕНОК НИОБАТА ЛИТИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ SiC/Si

Рыжкова Г.С.

Россия, Воронежский государственный технический университет, g.ryzhkova2017@yandex.ru

Высокотемпературное воздействие на гетероструктуры (тонкая пленка $LiNbO_3$)/Si ведет к росту температурных напряжений в пленках ниобата лития, негативно влияющих на их механические свойства и адгезию. Одним из решений данной проблемы является использование кремниевых подложек с буферным подслоем на поверхности, способным демпфировать механические напряжения, возникающие вследствие различия коэффициентов термического расширения.

В данной работе исследована структура и морфологи поверхности пленок ниобата лития выращенных на поверхности буферного слоя SiC.

Учитывая высокие прочностные свойства SiC, а также способность гетероструктуры (111)SiC/(111)Si к релаксации термических напряжений [1], пленки $LiNbO_3$, нанесенные на его поверхность, будут обладать высокой адгезией, и устойчивостью к температурному воздействию.

Гетероструктуры SiC/Si получали методом импульсной фотонной обработки пластин кремния ориентации (111) в среде метана ($P=4\cdot10^{-4}$ мм.рт.ст) [1].

Пленки Li-Nb-O, толщиной 300 нм, наносили на нагретые до 550°С подложки SiC/Si, высокочастотным магнетронным распылением (ВЧМР) монокристаллической мишени $LiNbO_3$. Термический отжиг (ТО), полученных гетероструктур, проводили на воздухе в течение одного часа при 600 °С, с последующим охлаждением с печью (скорость охлаждения 6-7 ºС·мин$^{-1}$).

Структуру исследовали методом рентгеновской дифрактометрии (Bruker D2 Phaser), морфологию поверхности исследовали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) (Solver 47).

На дифрактограммах, полученных с поверхности исходной гетероструктуры пленка/SiC/Si (рис. 1.1) наблюдаются основные отражения, соответствующие решетке $LiNbO_3$, максимум, соответствующий решетке Nb_2O_5, а также максимум, соответствующие Si (от подложки). Наблюдается относительно высокая интенсивность отражения от плоскости $(10\bar{1}4)$ $LiNbO_3$. Отражения от подслоя SiC отсутствуют, что связано с его малой толщиной (около 0,1 мкм).

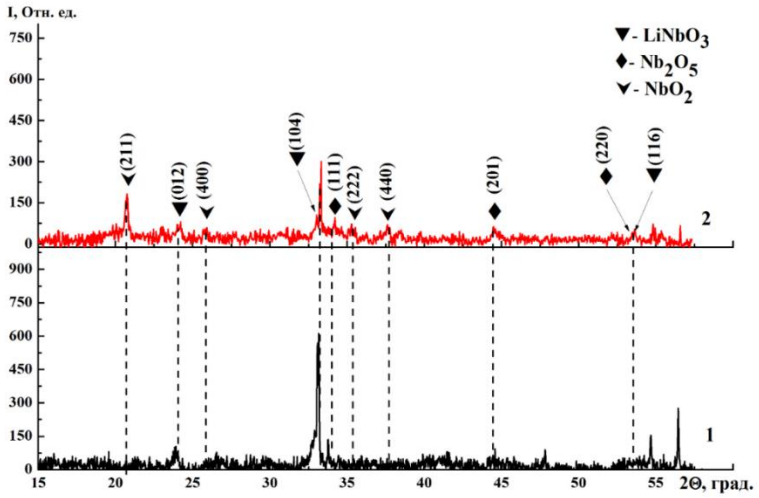


Рис.1. - Рентгеновские дифрактограммы покрытий, полученных с поверхности исходных (1) и отожженных (2) гетероструктур пленка/SiC/Si

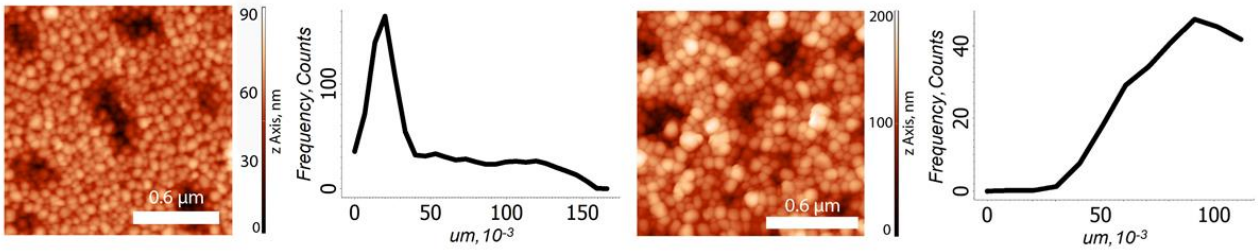
На дифрактограмме гетероструктуры после ТО (рис. 1.2) помимо отражений от решетки $LiNbO_3$, наблюдаются отражения, соответствующие моноклинной решетке Nb_2O_5 и гексагональной решетке NbO_2.

Размер областей когерентного рассеяния, по данным расчета по методу Селякова-Шеррера, кристаллитов пленки как от исходной, так и отожженной гетероструктур составляет около 30 нм.

По результатам исследований методом АСМ, установлено что поверхность гетероструктуры имеет двухуровневый рельеф. Рельеф первого уровня представлен равномерно распределенными по поверхности микроуглублениями округлой формы, размером около 0,5 мкм.

Наличие таких неоднородностей связано с наследованием рельефа от поверхности силицида кремния, механизм образования полостей в котором связан с низкой диффузионной подвижностью атомов углерода через пленку SiC при карбидизации поверхности кремния [2].

Рельеф поверхности второго уровня характеризуется неоднородностями, максимум распределения латеральных размеров которых, согласно данным гистограмм распределения, представленных на рис. 2, составляет 30 нм для исходной гетероструктуры и 90 нм для отожженной.



а б

Рис. 2. - АСМ-сканы поверхности и гистограммы распределения латеральных размеров неоднородностей поверхности исходной (а) и после ТО (б) гетероструктуры пленка/SiC/Si

Данный результат может свидетельствовать о том, что термический отжиг приводит к формированию блочной структуры с размером блоков, соответствующим размерам неоднородностей на АСМ-скане, и размером субзерен, соответствующим размерам ОКР зернам ниобата лития.

Таким образом показано, что на поверхности буферного слоя SiC формируется сплошная нанотекстурированная не содержащая трещин пленка, что показывает потенциальную возможность использовать карбида кремния в качестве демпфирующего буферного слоя.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении экспериментов и обсуждения полученных результатов к.ф-м.н А.В. Костюченко и к.ф-м.н С.А. Солдатенко.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00836 «Исследование роста, структуры и свойств пленок состава $LiNbO_3$, полученных в процессе высокочастотного магнетронного распыления и последующих обработок».

Список литературы:

1. Иевлев В.М., Ильин В.С., Кущев С.Б., Лукин А.Н., Солдатенко С.А. Синтез пленок SiC, активированный импульсной фотонной обработкой в среде газообразных углеводородов // Перспективные Материалы, 2008.- № S6-1, - 289-292.
Номер: S6-1 Год: 2008 Страницы:

2. V. O. Kuzmina, A. A. Sinelnikov, S. A. Soldatenko3, M. Sumets et al. Journal of Materials Science: Materials in Electronics / V. O. Kuzmina, A. A. Sinelnikov, S. A. Soldatenko at al. – V. 552, 2018, P. 32 – 38.

ПОЛУЧЕНИЕ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПЛЕНОК НА АЛЮМИНИИ ДЛЯ ЕГО ЗАЩИТЫ ОТ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ

Семилетов А.М.

Россия, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, semal1990@mail.ru

Сплавы алюминия нашли широкое применение в качестве конструкционных материалов в авиа-, автомобиле- и судостроении. Благодаря образованию на поверхности пассивной оксидной пленки, большинство алюминиевых сплавов приобретают высокую коррозионную устойчивость в атмосферных условиях. Разрушение защитной пленки, образованной на алюминии, обусловлено увлажнением поверхности и концентрацией агрессивных примесей, например хлорид ионов.

Эффективным и технологически простым способом защиты металлических изделий является создание на поверхности металла сверхтонких защитных пленок, способных перевести его в пассивное состояние. Пассивное состояние может достигаться не только за счет образования стабильной оксидной пленки или образования труднорастворимых соединений, но и благодаря адсорбции органических ингибиторов коррозии. В качестве эффективных пассиваторов весьма привлекательны кремнийорганические соединения – триалкоксисиланы (ТАС). Ранее нами показано [1], что [3-(2-аминоэтиламино)пропил]-триметоксисилан (АЭАПТС) обладает высокой пассивирующей способностью, а его водные растворы отличаются высокой стабильностью. Однако АЭАПТС слабо эффективен при защите от локальной депассивации хлоридами. Применение совместных композиций АЭАПТС и винилтриметоксисилана (ВС) с алкилкарбоксилатами, способно значительно стабилизировать пассивное состояние и усилить ингибирующее действие [2].

Сочетание ТАС и высших алкилкарбоксилатов оказалось полезно и для получения супергидрофобных плёнок на алюминии и его сплавах [3]. В настоящей работе показана принципиальная возможность такой защиты алюминия для модифицирования поверхности с целью создания тончайших защитных слоёв. При этом возможны два принципиально разных способа. В одном из них поверхность алюминия остаётся гидрофильной, но обладает высокой противокоррозионной стойкостью. Во втором случае возможна гидрофобизация и даже супергидрофобизация (СГФ) поверхности, также придающая повышенную противокоррозионную стойкость. Перспектива использования этого способа только начинает исследоваться, но уже сейчас можно сделать вывод, что для получения СГФ необязательно использовать дорогостоящие реагенты, например фторированные силаны.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.х.н., проф. Ю.И. Кузнецову.

Список литературы:

2. Chirkunov A. A., Semiletov A. M., Kuznetsov Yu. I., Andreeva N. P. Passivation of steel with aqueous solutions of trialkoxysilanes // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 2015, V. 51, 7, pp 1154-1159.
3. Semiletov A.M. Protection of aluminium alloys from atmospheric corrosion by thin films of inhibitors // Int. J. Corros. Scale Inhib., 2017, 6, no. 4, 449–462.
4. Kuznetsov Yu I., Semiletov A.M., Chirkunov A.A., Arkhipushkin I.A., Kazanskii L.P., Andreeva N.P. Protecting aluminum from atmospheric corrosion via surface hydrophobization with stearic acid and trialkoxysilanes // Russian Journal of Physical Chemistry A, 2018 V. 92, 4, P. 621-629.

СТРУКТУРА ПЛЕНОК НИОБАТА ЛИТИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ГЕТЕРОСТРУКТУР $NiSi_2/Si$ и SiO_2/Si

Сериков Д.В.
Россия, Воронежский государственный технический университет, dmitriy.tut@mail.ru

Задача получения текстурированных пленок ниобата лития до сих пор остается актуальной. В большинстве работ, посвященных вакуумным методам синтеза пленок ниобата лития, для получения в пленках текстуры, использовались ориентирующие подложки, например, (0001)GaN [1]. В качестве ориентирующего подслоя с проводимостью, близкой к металлической, перспективны подслои $NiSi_2/Si$.

Малое размерное несоответствие параметров решеток $LiNbO_3$ и (111)$NiSi_2$, при ориентационном соотношении (0001), [11-20] $LiNbO_3$ II (111), [1-10]$NiSi_2$ (рис. 1), является предпосылкой к ориентированному росту (рекристаллизации) ниобата лития на его поверхности.

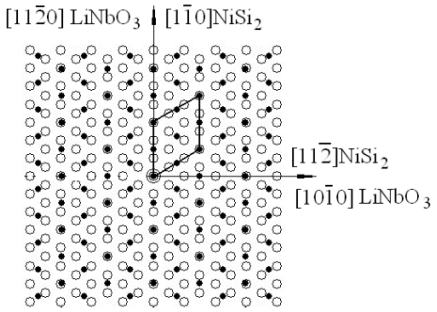


Рис. 1 - Схема сопряжения кристаллических решеток ниобата лития и силицида никеля при ориентации (0001)$LiNbO_3$ II (111)$NiSi_2$

Цель работы - установить влияния подслоя $NiSi_2$ на фазовый состав и структуру пленок $LiNbO_3$. Проведено сравнительное исследование структуры пленок, нанесенных в процессе высокочастотного магнетронного распыления (ВЧМР) на подложки $NiSi_2/Si$ и SiO_2/Si.

Силицид никеля получали термическим испарением и конденсацией никеля на пластину кремния ориентации (111), подогретую до 550 °С. Толщина полученных пленок ~ 0,4 мкм.

Пленки $LiNbO_3$ (толщиной 0,3 мкм) получали в процессе ВЧМР монокристаллической мишени $LiNbO_3$, на нагретые до 550 °С подложки SiO_2/Si и $NiSi_2/Si$. Термический отжиг (ТО) при 600 °С полученных гетероструктур проводили на воздухе в течение одного часа. Фазовый состав исходных и после ТО пленок исследовали методом рентгеновской дифрактометрии (РД) (Bruker D2 Phaser) морфологию поверхности исследовали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) (Solver 47).

Было установлено, что на нагретой до 550°С подложке SiO_2/Si формируется однофазная пленка $LiNbO_3$ (рис. 2.1), с выраженной текстурой <0001>, о чем свидетельствует относительно высокая интенсивность дифракционных максимумов 0006. ТО гетероструктур $LiNbO_3/SiO_2/Si$ при 600 °С на воздухе приводит к ослабеванию текстуры <0001> и синтезу второй фазы $LiNb_3O_8$, с моноклинной решеткой (рис. 2.2). Рассчитанный по методу Селякова-Шеррера, размер областей когерентного рассеяния (ОКР) от $LiNbO_3$ исходной и отожженной гетероструктур составляет около 30 нм.

На дифрактограммах полученных от гетероструктур $LiNbO_3/NiSi_2/Si$ до и после ТО (рис. 3) присутствуют основные дифракционные максимумы, отвечающие кристаллической решетке (R3c) LiNbO3, а также максимум 111 принадлежащий кубической решетке (Fm3m) $NiSi_2$ (рис. 3.1).

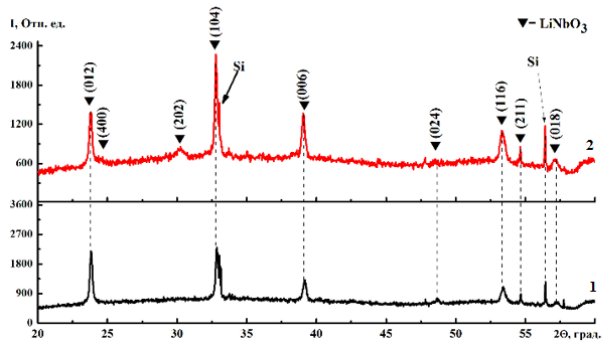


Рис. 2 - Рентгеновские дифрактограммы покрытий, полученных на пластинах окисленного кремния: (а) – исходные; (б) – после ТО

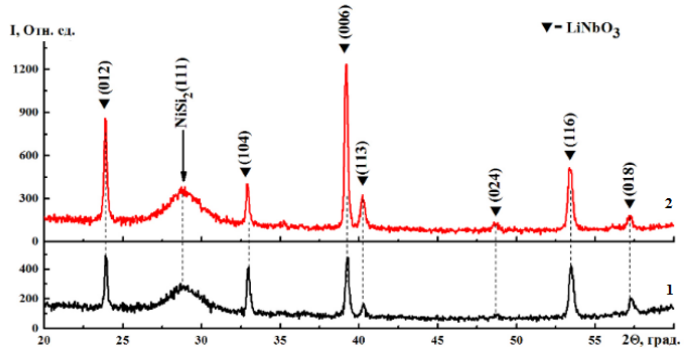


Рис. 3 - Рентгеновские дифрактограммы покрытий, полученных на поверхности $NiSi_2$/Si: (а) – исходные; (б) – отожженные

Большая ширина максимума свидетельствует о высокой дисперсности пленки $NiSi_2$: по данным расчета по методу Селякова-Шеррера размер ОКР составляет около 5 нм.

В результате ТО гетероструктур $LiNbO_3/NiSi_2$/Si, наблюдается значительное возрастание относительной интенсивности отражений 0006 $LiNbO_3$, что свидетельствует об усилении текстуры <0001>. Наблюдаемый эффект может быть результатом ориентирующего влияния $NiSi_2$ вблизи межфазной границы в процессе рекристаллизации кристаллитов $LiNbO_3$.

Рельеф поверхности исходной гетероструктуры пленка/SiO_2/Si представлен неоднородностями, максимум распределения латеральных размеров которых составляет 20 нм для исходной и 70 нм для отожженной гетероструктур (рис. 4). Двукратное превышение латеральных неоднородностей размеров ОКР для отожженной гетероструктуры свидетельствует о формировании при ТО блочной структуры покрытия с размером блоков, соответствующим размеру неоднородностей на АСМ-скане, и размером субзерен, соответствующим размеру ОКР зерен $LiNbO_3$. Формирование такой структуры может свидетельствовать о протекании в процессе ТО вторичной рекристаллизации.

Рельеф поверхности гетероструктуры пленка/$NiSi_2$/Si (рис. 5) содержит неоднородности с максимумом распределения латеральных размеров, приходящимся на 50 нм для исходной и отожженной гетероструктур и коррелирует с размером ОКР от зерен $LiNbO_3$.

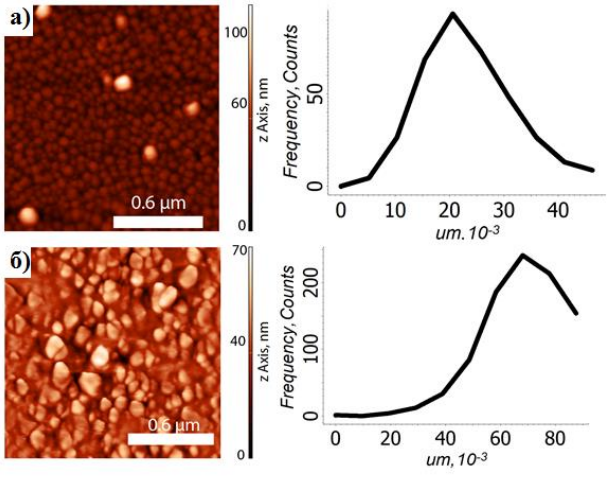


Рис. 4. - АСМ-сканы поверхности и гистограммы распределения латеральных размеров неоднородностей поверхности исходной (а) и после ТО (б) гетероструктуры пленка/SiO_2/Si

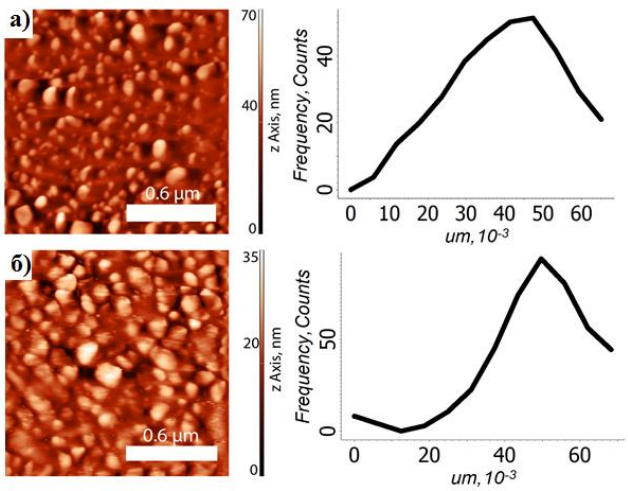


Рис. 5. - АСМ-сканы поверхности и гистограммы распределения латеральных размеров неоднородностей поверхности исходной (а) и после ТО (б) гетероструктуры пленка/$NiSi_2$/Si

Сужение гистограммы в результате отжига свидетельствует о снижении доли высокодисперсных неоднородностей, вследствие, протекание процесса собирательной рекристаллизации.

Установлено, что модификация кремния подслоем $NiSi_2$ позволяет получать на поверхности гетероструктуры $NiSi_2/Si$ в процессе ВЧМР, сплошные однофазные пленки $LiNbO_3$ с явно выраженной текстурой <0001>, сохраняющейся при ТО, что показывает возможность использования $NiSi_2$ в качестве ориентирующего подслоя.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении исследований и обсуждении результатов к.ф-м.н. Костюченко А.В. и д.ф-м.н. Белоногову Е.К.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках проект № 18-29-11062 мк «Синтез пленок ниобата лития для элементной базы опто-, акусто- и микроэлектронных устройств».

Список литературы:

1. P.J. Hansen, Y. Terao et al. J. Vac. Sci. Technol. / P.J. Hansen, Y. Terao et al. J. Vac. Sci – B 23(1), pp.162 – 167 (2005).

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ ПОЛИПОРФИРИНОВЫХ ПЛЕНОК С ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

Филимонова Ю.А.

Россия, Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, e-mail: yaf@isc-ras.ru

Реакция электрохимического восстановления кислорода является важным процессом многих систем экологически чистой энергетики, включая топливные элементы и химические источники тока. Создание высокопроизводительных и экономичных электрокатализаторов имеет большое значение для практического применения этих устройств накопления энергии.

Одним из перспективных направлений разработки электрокатализаторов является создание электродов, поверхность которых модифицирована макрогетероциклическими соединениями и их металлокомплексами. Каталитическая активность зависит от многих факторов и, особенно, от электронной структуры, которая не полностью изучена, хотя и была исследована как экспериментальными, так и расчетными методами.

В настоящем исследовании проведено электроосаждение полипорфириновых пленок на основе 5,10,15,20-тетракис(пара-гидроксифенил)порфина ($H_2T(4OHPh)P$) при разных режимах электроосаждения. Полученные полипорфириновые пленки исследованы на каталитическую активность в процессе электровосстановления кислорода.

Исследования электрокаталитических свойств полипорфириновых пленок выполнены методом циклической вольтамперометрии в 0.1 М водном растворе гидроксида калия в атмосфере кислорода. ЦВА были получены в диапазоне потенциалов 0,5 ÷ -1 В.

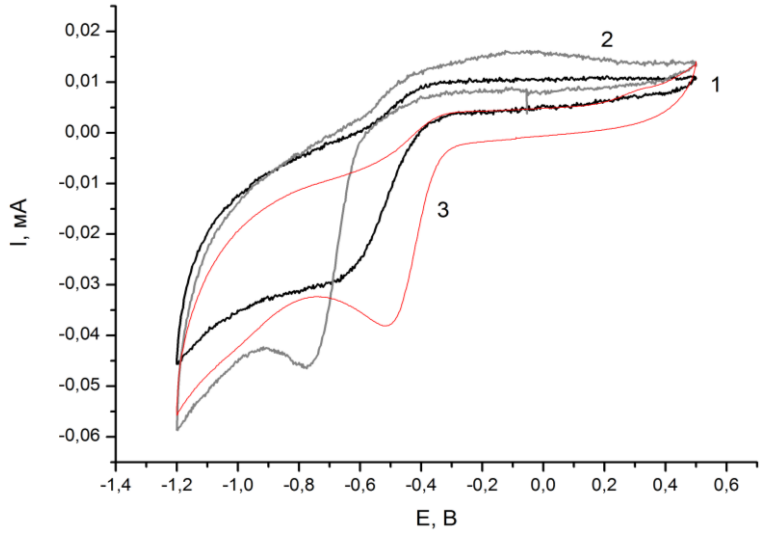


Рис. 1. - ЦВА процесса электровосстановления кислорода в 0.1 М водном растворе KOH:
1- на СУ в растворе, насыщенном кислородом, 2 – на полипорфириновой плёнке, полученной из водного раствора, 3 - на полипорфириновой плёнке, полученной из DMSO.

При использовании электродов с электроосажденными полипорфириновыми пленками из DMSO потенциал начала процесса электровосстановления кислорода смещен в область более положительных значений по сравнению с процессом на чистом стеклоуглеродном электроде (рис. 1). Процесс на плёнке осажденной их водных растворов (Рис. 1 кривая 2) идёт преимущественно по четырёх электронному механизму и не приводит к синтезу окислителя. Эту плёнку можно рекомендовать в качестве катализатора топливных элементов.

Автор выражает благодарность научному руководителю — д.х.н., проф. В. И. Парфенюку и с.н.с., к.х.н. С. М. Кузьмину, н.с., к.х.н. С. А. Чуловской за помощь в выполнении экспериментов и обсуждении результатов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 17-03-00678).

СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА БИФЕНИЛОКСИЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНАТОВ Zn, Gd, Tb, Lu РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ

Филиппова А.А.

Россия, Ивановский государственный химико-технологический университет, anna.filippova96@gmail.com

В последние годы значительный интерес представляет синтез и исследование фотофизических свойств различных макрогетероциклических соединений. Весьма многообещающим является поиск различных систем, которые способны к поглощению в видимой и испусканию квантов света в ИК-областях спектра. С этой точки зрения наиболее перспективными и интересными представляются комплексы замещенных производных фталоцианинового лиганда с различными редкоземельными ионами, способными к люминесценции в ближней ИК-области за счет переходов между *f-f* уровнями иона лантанида [1]. Также следует отметить, что в литературе в малом количестве представлены работы, касающиеся получения комплексов с редкоземельными ионами, имеющих объемные периферические заместители, обеспечивающие не только снижение вероятности образования агрегатов в растворе, но и высокую растворимость в органических средах.

С этой целью получены и исследованы спектрально-люминесцентные свойства в различных растворителях бифенилоксипроизводных фталоцианинатов как планарного, так и сэндвичевого строения (рис. 1).

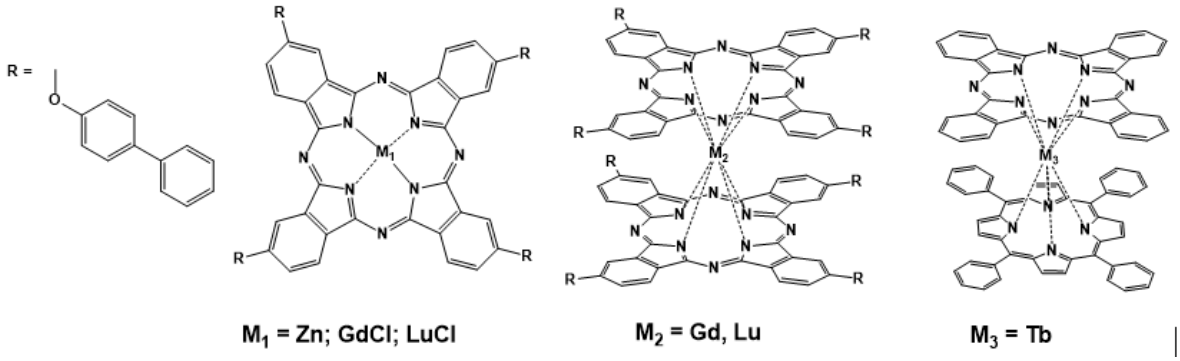


Рис. 1. – Объекты исследования

На первом этапе работы синтезирован комплекс Zn^{II}, который выступит как исходное соединение при сравнении спектрально-люминесцентных свойств с комплексами лантанидов. Темплатное сплавление исходного нитрила и ацетата цинка в присутствие мочевины (рис. 2) привело к образованию бифенилокизамещенного фталоцианината цинка. Твердый продукт, полученный в ходе реакции, очищен с применением колоночной хроматографии (сорбент: силикагель, элюент: хлороформ).

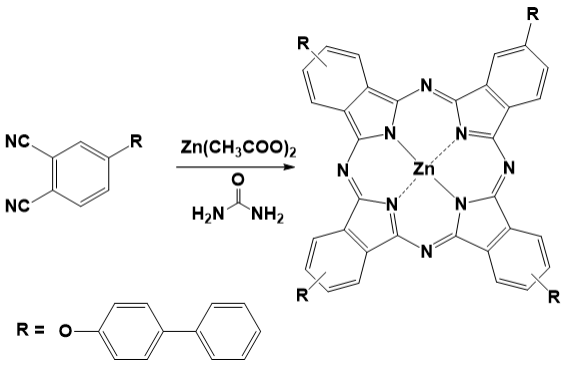


Рис. 2. – Схема синтеза комплекса с Zn^{II}

Взаимодействие свободного фталоцианинового лиганда с хлоридом лютеция или гадолиния в присутствии ДБУ при нагревании в растворе *о*-дихлорбензола (рис. 3) приводит к образованию смеси продуктов в виде одно- и двухпалубного комплексов с соответствующим ионом редкой земли. Все полученные соединения охарактеризованы с помощью ИК-, MALDI–TOF спектрометрии, электронной абсорбционной спектроскопии, элементного анализа.

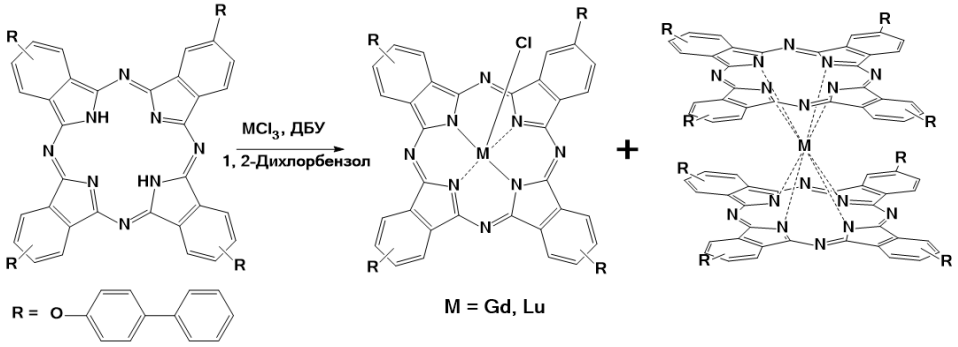


Рис. 2. – Схема синтеза комплексов с редкоземельными ионами

Получение гетеролептического получали по следующей методике. Взаимодействие 5,10,15,20-тетрафенилпорфина с ацетитацетонатом тербия в растворе октанола-1 при нагревании приводит к образованию однопалубного комплекса порфирината с Tb^{III}. Образование планарного соединения контролировали с помощью электронной абсорбционной спектроскопии. Зарегистрированный спектр поглощения после выполнения 1-ой ступени показывает наличие пика при 550 нм, характерный для образования комплекса порфирината с тербием. Далее *in situ* добавлен фталодинитрил и ДБУ, используя условия, приведенные на схеме синтеза.

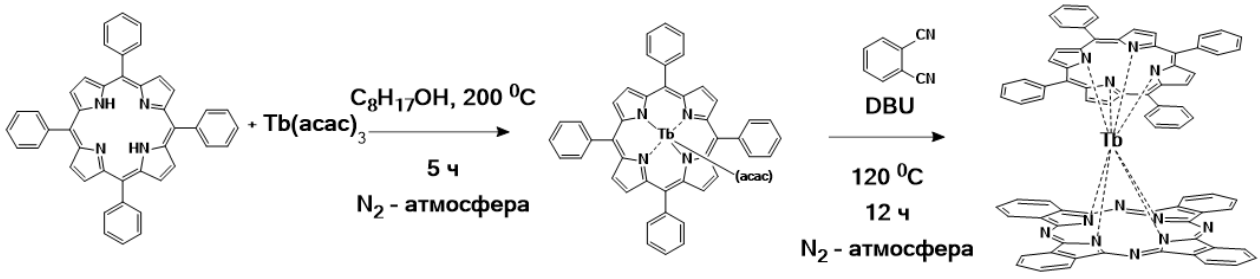


Рис. 3. – Схема синтеза двухпалубного гетеролептического комплекса

Показано, что электронный спектр поглощения раствора для гомолептических сэндвичевых комплексов в хлороформе в области 450 и 900 нм характеризуется наличием уширенных малоинтенсивных полос поглощения, обусловленные наличием деколализованного электрона в сэндвичевой молекуле. При переходе от хлороформа к растворам в ДМФА спектральная картина

существенно изменяется: исчезают пики при 450 и 900 нм, коротковолновая компонента трансформируется в более интенсивную.

Обнаружено, что переход от полярного растворителя (пиридин), к неполярному апротонному растворителю (хлороформ) сопровождается понижением квантового выхода флуоресценции для всех полученных комплексов. При переходе от моно- к бисфталоцианинатам как гомо-, так и гетелептического строения наблюдается тушение молекулярной флуоресценции, вызванное реабсорбцией фотонов, испускаемых одной фталоцианиновой молекулой, другим макроциклическим лигандом

Автор выражает особую благодарность научному руководителю к.х.н., доц. Вашурину А. С. за ценные советы при планировании исследования и помощь на всех этапах выполнения работы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 17-73-2017).

Список литературы:

1. Smola S. The first example of near-infrared 4f luminescence of sandwich-type lanthanide phthalocyaninates // Macroheterocycles. – 2012. – V. 5. – P. 343-349.

ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЁНОК In_2O_3-SnO_2 МЕТОДОМ ПЛОТТЕРНОЙ ПЕЧАТИ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК

Фисенко Н.А.[1,2]

[1]*Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*

[2]*Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, Россия*

fisenkonk@yandex.ru

Как известно, вопрос мониторинга окружающей атмосферы на соответствие её газового состава принятым нормам является сегодня очень актуальным как в России, так и во всём мире. А в последнее время в качестве наиболее доступных и перспективных устройств для анализа газовых смесей выделяются резистивные сенсоры, принцип действия которых заключается в контроле изменения электрического сопротивления рецепторного слоя при изменении состава газа. При этом одной из важных задач является снижение рабочей температуры для расширения спектра областей применения получаемых сенсоров, а также снижения требований к материалам конструкции. Так, оксиды в системе In_2O_3-SnO_2 (ITO) благодаря высокой электропроводности повсеместно эффективно применяются в качестве прозрачных электродов, а их газочувствительные характеристики изучены недостаточно подробно. Традиционные методы получения материалов указанного состава имеют большое количество недостатков – в частности, возникают сложности при получении равномерных тонких плёнок нужного химического состава и требуемой геометрии. В данном контексте очень перспективным и универсальным подходом к получению планарных структур сложного химического состава и нужной геометрии выделяется золь-гель технология, основанная на применении в качестве прекурсоров гидролитически активных гетеролигандных координационных соединений металлов в комплексе с печатными технологиями, обеспечивающими локальность нанесения получаемых структур и воспроизводимость их свойств по всей площади [1-6]. Использование печатных технологий позволит получать структуры заданной геометрии на различных поверхностях. Таким образом, целью данной работы было изучение процесса золь-гель синтеза оксидов в системе In_2O_3-SnO_2 в виде тонкоплёночных структур с использованием плоттерной печати, а также изучение их сенсорных характеристик при детектировании различных газов.

Синтез гидролитически активных гетеролигандных комплексов проводился с использованием ацетилацетонатов металлов при термообработке их спиртовых растворов в контролируемых условиях. Процесс частичного деструктивного замещения хелатных лигандов на алкоксильные фрагменты контролировался с помощью ИК- и УФ-спектрофотометрии. Полученные растворы комплексов применялись в качестве функциональных чернил при плоттерной печати тонкоплёночных структур, компоненты которых после нанесения подвергались гидролизу за счёт влаги воздуха. С использованием специализированной газовой ячейки был изучен (in-situ) процесс кристаллизации оксидной плёнки в системе In_2O_3-SnO_2 и исследованы её газочувствительные характеристики при детектировании различных газов, в том числе при повышенной влажности.

Выражение благодарности: Мокрушину А.С., Горобцову Ф.Ю., Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянову В.Г., Кузнецову Н.Т.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект 18-33-20248; в части получения структур на основе диоксида олова) и гранта Президента РФ МК-2432.2018.3 (в части изучения процесса плоттерной печати тонких плёнок In_2O_3-SnO_2).

Список литературы:
2. *Simonenko N.P.* Production of 8%Y_2O_3–92%ZrO_2 (8YSZ) Thin Films by Sol–Gel Technology // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 7. P. 795.
3. *Egorova T.L.* Liquid-Phase Sythesis and Physicochemical Properties of Xerogels, Nanopowders and Thin Films of the CeO_2-Y_2O_3 system // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 9. P.1061.
4. *Simonenko N.P.* Preparation of Nanostructured Titania Thin Films by Sol-Gel Technology // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 12. P.1505
5. *Simonenko N.P.* Preparation of Nanostructured Thin Films of Yttrium-Aluminium Garnet ($Y_3Al_5O_{12}$) by Sol-Gel Technology // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 6. P. 667.
6. *Simonenko N.P.* Preparation of Nanostructured Thin Films of Yttrium-Iron Garnet ($Y_3Fe_5O_{12}$) by Sol-Gel Technology // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 7. P.805.
7. *Simonenko E.P.* Ink-jet printing of a TiO_2–10%ZrO_2 thin film for oxygen detection using a solution of metal alkoxoacetylacetonates // Thin Solid Films. 2019. V. 670. P.46.

СТОХАСТИЧЕСКАЯ МАГНИТНАЯ СТРУКТУРА В МАГНИТНО-МЯГКИХ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЁНКАХ Fe-N

Харин Е.В.
Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, ekharin@imet.ac.ru

Перспективным материалом для миниатюрных высокочувствительных датчиков слабых магнитных полей широкого спектра применения являются высокоиндукционные магнитно-мягкие плёнки с двухфазной структурой нанокомпозитного типа. Структура представляет собой магнитно-мягкую основу α-fe, в которой находятся частицы твёрдой термодинамически стабильной неферромагнитной фазы mex. Такими фазами являются высшие оксиды металлов iiia группы (al, sc, y, la) и оксиды, карбиды, нитриды, бориды металлов iva группы (Ti, Zr, Hf) [1]. Основываясь на развиваемом авторами целенаправленном подходе к созданию таких плёнок, предусматривающем наличие квазибинарных сечений fe-mex эвтектического типа в тройных системах Fe-Me-X [1-2], были получены плёнки, содержащие ~10-12 ат.% zr и cn/czr ~ 1, с двухфазной структурой αfe+zrn и уникальным комплексом свойств – высокая индукция насыщения, низкая коэрцитивная сил, высокая твёрдость и термическая стабильность [3-8].

Получение таких плёнок методом реактивного магнетронного распыления мишени fe-zr в газовой смеси ar + n2 приводит к неконтролируемому загрязнению плёнок примесями o, n, c. В результате получают плёнки не тройных, а многокомпонентных систем fe-zr-n-o-c, в которых изменены концентрационные области существования двухфазной области αfe+zrn. В этой связи получение экспериментальных данных о влиянии условий магнетронного осаждения (энергетических параметров магнетрона, давление в камере магнетрона после первичной откачки и рабочего давления в газовой смеси), элементного состава и фазово-структурного состояния плёнок тройной системы fe-10ат.%Zr-N и образующих её двойных систем, Fe-N, Fe-Zr, представляет научный и практический интерес.

Гистерезисные свойства таких сплавов наиболее полно можно объяснить с помощью модели случайной магнитной анизотропии (мсма) [9]. Эта модель предполагает, что оси лёгкого намагничивания отдельных зёрен радиусом rc (или локальных магнитно-однородных областей радиусом rc в аморфной фазе) ориентированы случайно и распределение локальных намагниченностей может быть описано некой автокорреляционной функцией. Важным параметром этой функции является магнитный автокорреляционный радиус rl – размер области, в которой намагниченность относительно однородна. В нано- и аморфных сплавах экстремальное снижение коэрцитивной силы относительно локального поля магнитной анизотропии реализуется при условии rl >> rc. Это условие существует в мсма в том случае, когда длина ферромагнитного обменного взаимодействия превышает размер rc, что вызывает усреднение локальной магнитной анизотропии в объёме радиусом rl1 (стохастический магнитный домен). Отметим, что при определённых условиях в материале могут реализовываться дополнительно другие причины для существования второго магнитного

автокорреляционного радиуса размером rl2 (второй стохастический магнитный домен). Решению этой задачи применительно к системе fe-n посвящена настоящая работа.

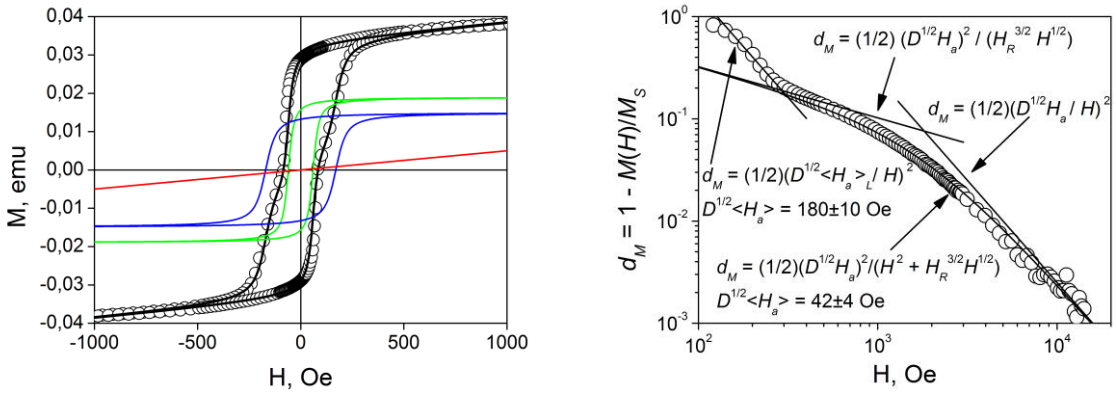
Плёнки Fe100-xNx получены магнетронным распылением на постоянном токе мишени из fe диска. Параметры процесса: остаточный вакуум 0,12 па, давление ar 1,3 па, давление n2 от 0 до 1,1 па, мощность 585 вт, время осаждения 10 мин. Петли гистерезиса измерены на вибрационном магнитометре lakeshore 7407 в полях до 16 кэ. Намагниченность насыщения ms исследованных плёнок равна 1500±100 гс, коэрцитивная сила hc монотонно увеличивается с увеличением содержания азота (от 68±3 до 225±10 э). Параметры магнитной структуры определены методом корреляционной магнитометрии [10].

Формы петель гистерезиса указывают на наличие в плёнках двух основных магнитных анизотропий. Для определения коэрцитивной силы каждой из магнитных анизотропий (hc1 и hc2) и их объёмных долей ms1 и ms2 петли были описаны эмпирической функцией с использованием подгоночных параметров p1, p2 и χ (рис. 1а):

$$M(H) = M_{s1}[cth\{P_1(H \pm H_{c1})\} - \{P_1(H \pm H_{c1})\}^{-1}] + M_{s2}[cth\{P_2(H \pm H_{c2})\} - \{P_2(H \pm H_{c2})\}^{-1}] + \chi H.$$

Кривые намагничивания в сильных полях описаны законом [10] приближения намагниченности к насыщению m(h) = ms[1 - (1/2)(d1/2ha)2 / (h2 + h1/2hr3/2)], из которого определены намагниченность насыщения ms, среднеквадратичная флуктуация локального поля анизотропии d1/2ha и обменное поле hr. При этом кривые дисперсии намагниченности dm = 1 - m(h)/ms, кроме вышеуказанного закона (рис. 1б), ещё содержат асимптоту dm = (1/2)(d1/2<ha>2/h)2.

Среднеквадратичная флуктуация поля анизотропии стохастического домена D1/2<Ha>1 = (D1/2Ha)4/HR3 и поля D1/2<Ha>2 хорошо согласуются с коэрцитивными силами Hc1 и Hc2.



а б

Рис. 1. Петля гистерезиса (а) и дисперсия намагниченности (б) плёнки Fe86N14

Азот, ат.%	Толщина, мкм	Hc, Э	Hc1, Э	Hc2, Э	D1/2<Ha>1, Э	D1/2<Ha>2, Э	D1/2Ha, Э	HR, Э
12	0,69±0,02	68±3	40±32	74±1	43±5	90±20	714±8	1816±51
13	0,55±0,01	79±3	86±1	138±18	72±8	160±20	690±6	1463±40
14	0,49±0,03	82±3	60±11	170±10	42±4	180±10	708±7	1817±40
15	0,43±0,03	140±10	90±20	370±112	1279±917	110±20	886±34	784±349
20	0,48±0,03	225±10	140±3	450±7	507±163	170±30	1139±28	1492±150

Работа выполнена при финансовой поддержке рффи (18-32-00485мол_а “эффективные параметры магнитной структуры нанокристаллических ферромагнитных плёнок на основе оцк-fe”).

Автор выражает благодарность своему научному руководителю проф., д.т.н. Шефтель е.н. (ИМЕТ РАН).

Список литература:
1. V.K. Grogorovich and E.N. Sheftel' Precipitation Strengthening of Refractory Metals. Nauka, Moscow, 1980 [In Russian].
2. E.N. Sheftel', O.A. Bannykh, Russian Metallurgy (Metally) 2006 (2006) 394–399.
3. Bannykh O.A., Sheftel' E.N., Zubov V.E., Kaputkin D.E., Krikunov A.I., Kudakov A.D., Usmanova G.SH., Fedulova T.S., Technical physics letters 27 (2001) 176-179.
4. E.N. Sheftel', E.N. Blinova, G.Sh. Usmanova, O.A. Bannykh, A.M. Glezer, A.I. Krikunov, The Physics of Metals and Metallography 91 (2001) 482-485.
5. S.V. Komogortsev, R.S. Iskhakov, E.N. Sheftel, E.V. Harin, A.I. Krikunov, E.V. Eremin, Solid State Phenomena 190 (2012) 486-489.
6. O.M. Zhigalina, D.N. Khmelenin, E.N. Sheftel', G.Sh. Usmanova, A.L. Vasil'ev, A. Carlsson, Crystallography Reports 58 (2013) 344–354.
7. E.N. Sheftel', A.N. Ivanov, G.Sh. Usmanova, Crystallography Reports 59 (2014) 266-275.
8. E.V. Harin, E.N. Sheftel', V.A. Tedzhetov, Technical Physics Letters 44 (2018) 420-423.
9. Herzer G. Acta Materialia, 61 (2013) 718-734.
10. Komogortsev S.V., Iskhakov R.S. J. Magn. Magn. Mat., 440 (2017) 213-216.

СЕКЦИЯ 9 «ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ НОВЫХ ПРОЦЕССОВ ФОРМООБРАЗОВАНИЯ И ОБРАБОТКИ ДАВЛЕНИЕМ МАТЕРИАЛОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ»

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ПРУТКОВ ИЗ СПЛАВА С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ НА ОСНОВЕ НИКЕЛИДА ТИТАНА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ РОТАЦИОННОЙ КОВКИ

Карелин Р.Д.[1,2]
[1]Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН
[2]Россия, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»
RDKarelin@gmail.com

Сплавы на основе никелида титана, обладающие эффектами памяти формы и сверхупругости, получили широкое практическое применения, как материалы, используемые для создания различных устройств медицинского и технического назначения. Хорошо известно, что с помощью легирования бинарного никелида титана третьим компонентом можно менять функциональные характеристики материала с целью получения требуемого комплекса свойств.

В данной работе были исследованы механические и функциональные свойства прутков диаметром 3.5 и 4.5 мм, полученных из сверхупругого сплава системы Ti-Ni-Co, с содержанием кобальта 1.8 ат. %. Сплав был выплавлен в промышленном центре «МАТЭК-СПФ» в вакуумной индукционной печи. На первом этапе из литых заготовок методом поперечно-винтовой прокатки были получены прутки диаметром 20 мм. После этого прутки подвергались горячей ротационной ковке при температуре 850 °С с относительной деформацией 15-20 % за проход до диаметра 12 мм. Далее прутки подвергались теплой ковке при температуре 450-500 °С с относительной деформацией 5-15 % за проход до конечного диаметра 3.5 и 4.5 мм. Для исследования стабильности полученной структуры и свойства, а также для получения оптимального температурного интервала мартенситных превращений, после ротационной ковки прутки подвергали последеформационному отжигу в интервале температур 450-500 °С в течении 30 мин, 1 ч, 2 ч.

Измерения твердости проводили по Роквеллу при комнатной температуре под предварительной нагрузкой 98 Н и основной нагрузкой 588 Н. Механические свойства определяли с помощью испытаний на растяжение при комнатной температуре. Температурный интервал мартенситных превращений определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Величину сверхупругой деформации определяли термомеханическим методом при деформации изгибом с применением шаблонных дуг при различных температурах от минус 50 до 20 °С.

Исследуемые прутки имеют высокие прочностные характеристики и достаточную пластичность (таблица 1).

Максимальное значение сверхупругой деформации составило 5.0 % для прутков диаметром 3.5 мм и 6.0 % для прутков диаметром 4.5 мм. Степень восстановления формы после 5 циклов нагружения изгибом до 6.0 % деформации составила 77 и 85 % для прутков диаметром 3.5 и 4.5 мм соответственно. Сверхупругое поведение сплава сохраняется в интервале температур от минус 30 до 20 °С. Понижение температуры деформации до минус 40 °С приводит к снижению сверхупругой деформации до 3.0 % и снижению степени восстановления формы до 60 %. Последующий нагрев образца приводит к реализации ЭПФ и дополнительному восстановлению формы (СВФ = 100 %). Полученные результаты свидетельствуют о перспективности применения данного сплава в условиях необходимости реализации сверхупругого поведения в интервале температур от минус 30 до 20 °С.

Табл. 1. – Механические свойства прутков из сплава $Ti_{48.6}Ni_{49.6}Co_{1.8}$ диаметром 3.5 и 4.5 мм

Обработка	$\sigma_{0.2}$ [МПа]	$\sigma_в$, [МПа]	δ, [%]	HRA, [ед.]
$ТРК_{450}$ Ø3.5	625	1180	15	64
$ТРК_{450}$ Ø3.5+ 450 °С, 1 ч	651	1292	19	57
$ТРК_{450}$ Ø4.5	622	1205	16	61
$ТРК_{450}$ Ø4.5+ 450 °С, 1 ч	575	1228	21	54

Выражаю благодарность своим научным руководителям в НИТУ «МИСиС»: проф., д.ф.-м.н. С.Д. Прокошкину, в.н.с., к.т.н. И.Ю. Хмелевской, и научным консультантам в ИМЕТ РАН: зав. лаб. № 15 д.т.н., В.С. Юсупову, с.н.с. лаб. № 15, к.т.н. Ф.Р. Карелину и с.н.с. лаб. № 15, к.т.н. В.А. Андрееву.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМПОЗИТА МАГНИЕВОГО СПЛАВА С КЕРАМИКОЙ, ПОДВЕРГНУТОГО ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

Страумал П.Б.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,

Россия, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

straumal.peter@yandex.ru

Свойства нанокристаллических металлических материалов, такие как: механические, коррозионные и другие, в последние несколько лет стали объектом пристального внимания и подробного изучения. Так, например, было показано, что классические методы повышения прочности и предела текучести поликристаллических материалов применимы при уменьшении размера зерен в поликристалле лишь до размера зерен в несколько десятков нанометров. Необычные функциональные свойства нанокристаллических материалов связаны с тем, что в них чрезвычайно высока доля атомов, расположенных на границах зерен и других дефектах кристаллического строения. Эти дефекты могут изменять фазовый состав нанокристаллических материалов от равновесного фазового состава. Среди всех методов получения нанокристаллических сплавов, кручение под высоким давлением (КВД), принадлежащее к семейству методов интенсивной пластической деформации (ИПД), занимает особое место, так как демонстрирует целый ряд преимуществ по сравнению со своими конкурентами, например, позволяет быстро и дешево производить нанокристаллические материалы в относительно больших объемах как из чистых металлов, так и из сплавов.

Как правило, металлокерамические композиты получаются спеканием металлических и керамических порошков, нанесением оксидов магнетронным напылением, методом электроимпульсного плазменного спекания. Большая часть этих методов использует повышенную, иногда крайне высокую, температуру для образования оксидов. В случае магниевых сплавов подобные температуры недопустимы по причине их низкой температуры плавления. В данной работе для нанесения оксидного слоя на порошок магниевого сплава используется метод пиролиза металлоорганических соединений. Пиролиз металлорганических соединений является наиболее экономичным, с практической точки зрения ничем не уступающим по эффективности вышеописанным методам и сравнительно легко реализуемым, так как он позволяет получать очень тонкие плотные

равномерные сплошные пленки на поверхности любого материала, выдерживающего температуру пиролиза.

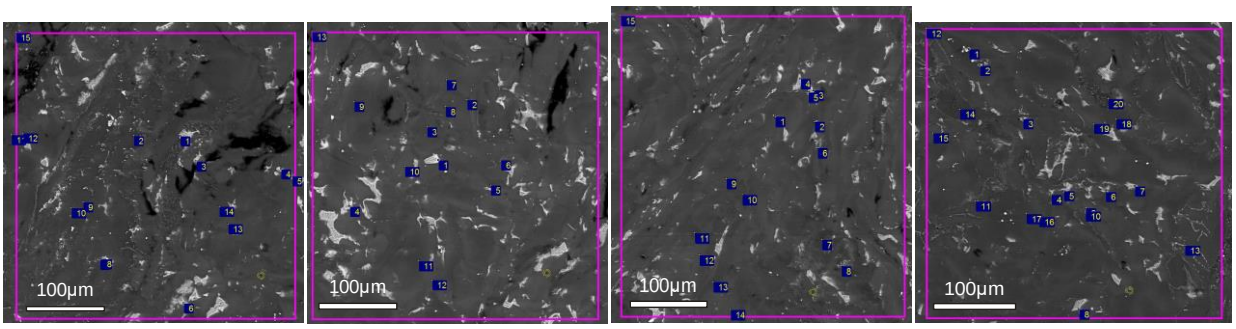
Целью данной работы является исследование возможности повышения прочностных и коррозионных свойств сплава WE43 путем внесения в него частиц оксидов различных металлов и последующей ИПД обработки. Для этого исследовался фазовый состав и свойства интенсивно пластически деформированных металлокерамических композитов на основе магниевого сплава WE43, модифицированного оксидами алюминия, цинка, магния и титана. Сплав WE43, содержащий редкоземельные металлы (РЗМ), является одним из самых популярных медицинских магниевых сплавов [1]. Легирование с помощью РЗМ улучшает коррозионную стойкость магния [2], а также увеличивает его прочность. Другим методом повышения прочностных характеристик является ИПД, приводящая к образованию ультрамелкозернистой структуры (УМЗ) в магнии и его сплавах [3]. Такая структура обеспечивает значительное упрочнение [3-6], а также приводит к повышению коррозионной стойкости и уменьшению выделения газа.

Для равномерного внесения оксидных частиц сплав WE43 вначале измельчался. Далее полученный порошок смешивался с металлорганическими растворами титана, магния, алюминия или цинка и проводился отжиг полученной смеси на воздухе при 500°С. При термообработке происходит термическое разложение органической составляющей раствора и осаждение на поверхности порошка пленок, состоящих из оксида металла, катион которого был введен в раствор.

Работа коллег показала, что наиболее эффективное упрочнение наблюдается для небольших объемных долей модифицирующих частиц. Поэтому было решено уменьшить долю порошка сплава WE43, покрытого оксидом в общем объеме образца. Одна массовая доля порошка сплава WE43, покрытого оксидом смешивалась с двумя долями порошка чистого сплава.

После нанесения на поверхность порошка магниевого сплава оксидной пленки и смешивания с чистым порошком, его подвергли ИПД путем КВД. Образцы деформировались под давлением 6ГПа на 5 оборотов. Под действием ИПД мобильность атомов и скорость массопереноса повышается до степени, характерной для диффузии при отжиге при температурах порядка 700-900°С. Это приводит к изменению фазового состава. Оксидные частицы при этом могут оказывать влияние на степень изменения фазового состава, а также упрочнять нанокристаллические сплавы после деформации.

На рисунке 1 приведены результаты исследования полученных образцов на сканирующем электронном микроскопе с микрорентгеноспектральным анализом состава матрицы и включений.



а) б) в) г)

Рис. 1. - Микрофотографии результатов сканирующей электронной микроскопии образцов сплава WE43, модифицированного оксидом алюминия (а), оксидом титана(б), оксидом магния (в) и оксидом цинка (г) после кручения под высоким давлением.

Данные микрорентгеноспектрального анализа, полученные в процессе сканирующей электронной микроскопии показывают, что состав части включений второй фазы в сплаве WE43 после КВД включает в себя металл модифицирующего оксида.

Микротвердость после КВД составила для образцов, третья массовая доля которых была модифицирована оксидом алюминия, 969±34 МПа, оксидом титана – 1017±36 МПа, оксидом магния – 997±36МПа и оксидом цинка – 986±32 МПа.

Из полученных данных очевидно, что уменьшение доли модифицирующего оксида увеличило микротвердость конечных образцов. Наивысшую микротвердость продемонстрировал образец из сплава WE43, одна треть которого по массе была модифицирована оксидом титана.

Эволюция водорода образцов WE43, модифицированных на треть массовой доли ZnO после КВД составила 17,01 ± 4,93мл/(см2*день), MgO после КВД – 16,51 ± 1,23мл/(см2*день), Al2O3после КВД – 11,73 ± 1,18мл/(см2*день), TiO2после КВД – 11,68 ± 1,30мл/(см2*день).

Таким образом, скорость коррозии образцов WE43, модифицированных на треть массовой доли оксидами Al, Ti, Mg и Zn после КВД обработки увеличилась по сравнению со скоростью коррозии образцов сплава WE43, полностью модифицированных оксидами алюминия и цинка. Данный факт можно связать с использованием гептана для перемешивания модифицированных порошков не модифицированными.

Изготовление образцов сплава WE43, модифицированных меньшей долей оксидов позволило повысить микротвердость образцов после КВД. Наибольшей микротвердости удалось достичь при модификации одной трети массы образца оксидом титана.

Хотя скорость коррозии модифицированных образцов и осталась на уровне чистого сплава WE43 или снизилась, было выявлено, что с точки зрения замедления коррозии наиболее предпочтительно использовать оксиды алюминия и титана. Для ускорения коррозии предпочтительно использовать оксиды цинка и магния.

Таким образом, удалось успешно изготовить композиты магниевого сплава с керамикой и добиться различных свойств и фазового состава в зависимости от модифицирующего оксида. Это позволит в будущем изготавливать биодеградирующие импланты с нелинейной скоростью деградации и варьируемой прочностью.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект № 17-72-10304). Автор выражает благодарность коллективу лаборатории №18 ИМЕТ РАН, научному руководителю профессору, д.т.н. Добаткину С.В. и младшему научному сотруднику лаб. №18 ИМЕТ РАН Мартыненко Н.С.

Список литературы:

1. Liu Y, Zheng S, Li N, Guo H et al. 2016 Mater. Lett. V179 100
2. Li N, Guo C, Wu Y H, Zheng Y F et al. 2012 Corros. Eng. Sci. Techn. V47(5) 346
3. Lukyanova E A, Martynenko N S, Shakhova I E, Belyakov A N et al. 2016 Mater. Lett. 170 5
4. Salandari-Rabori A, Zarei-Hanzaki A, Fatemi S M, Ghambari M et al. 2011 J. Alloys Compd. 693 409
5. Diez M, Kim H-E, Serebryany V, Dobatkin S et al. 2014 Mater. Sci.Eng. A V612 287
6. Zhang F, Zhang K-x, Tan C-w, YU X-d et al. 2011 Trans. Nonferrous Met. Soc. China 21 2140

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПРОФИЛИРОВАНИЯ КВАДРАТНЫХ ТРУБ В ЧЕТЫРЕХВАЛКОВЫХ КАЛИБРАХ

Тавадян П.А.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А Байкова

Аннотация

Выполнены исследования по зависимости толщины стенки при профилировании электросварных труб квадратного сечения в четырехвалковых приводных калибрах. Для описания структурных изменений, происходящих в сечении профиля, приведены экспериментальные данные интенсивности деформации профиля.

Введение

В процессе профилирования важными факторами формоизменения профиля являются высота и ширина профиля, толщина стенки и радиусы скругления углов профиля [1, 2].

Вследствие того, что диаметр исходной заготовки играет важную роль в процессе профилирования, нами были проведены исследования по зависимости толщины стенки при профилировании труб в четырехвалковых калибрах [3 – 5]. Для изучения структурных изменений были выбраны образцы труб квадратного сечения размером 100х100 мм. Профилирование проводили в калибровочных калибрах, состоящих из четырех клетей, установленных в потоке ТЭСА (трубоэлектросварочный агрегат). В качестве исходного материала были выбраны металлические трубы диаметром: 126,8 мм; 124,8 мм; 120,6 мм и толщиной стенки: 4 мм; 6 мм; 8 мм, соответственно, изготовленные из Стали 20.

Методика эксперимента

Исследования процесса профилирования трубы квадратного сечения проводили с помощью математического моделирования, реализуемое по средствам современных программных пакетов: SolidWorks, Femap и Deform-3D.

Для описания происходящих структурных изменений посредством профилирования были исследованы интенсивности деформаций профилей в очаге деформации в каждой клети.

Результаты и обсуждения

Значения интенсивности деформаций на внутренних и наружных поверхностях углов профиля приведены в таблице и рисунках 1 и 2.

Из экспериментальных данных видно, что для образцов с толщиной стенки 4 мм наибольшая интенсивность деформации приходится на последнюю клеть, а в случае с образцами с толщиной стенки 8 мм в первой клети деформация практически отсутствует, деформация распределяется по остальным клетям.

Из представленных данных видно, что для обеспечения заданной геометрии профиля с увеличением толщины стенки необходимо уменьшать диаметр исходной заготовки (трубы), что, в свою очередь, влияет на распределение деформаций. Требуется дополнительная калибровка по клетям для наиболее эффективного распределения деформационных усилий.

Табл.- Максимальная интенсивность деформаций в местах изгиба и разгиба профиля по клетям калибровочного стана

Клеть	Место определения			
	Угол		Полка	
	Внутренняя поверхность	Наружная поверхность	Внутренняя поверхность	Наружная поверхность
100x100x4 (D = 126,8 mm)				
KK1	0,055	0,015	0,01	0,019
KK2	0,089	0,028	0,012	0,023
KK3	0,144	0,051	0,016	0,032
KK4	0,416	0,162	0,02	0,039
100x100x6 (D = 124,8 mm)				
KK1	0,019	0,007	0,02	0,04
KK2	0,132	0,053	0,037	0,06
KK3	0,25	0,09	0,044	0,07
KK4	0,324	0,104	0,046	0,075
100x100x8 (D = 120,6 mm)				
KK1	0	0	0,004	0,007
KK2	0,066	0,022	0,059	0,093
KK3	0,173	0,057	0,074	0,102
KK4	0,22	0,071	0,078	01,08



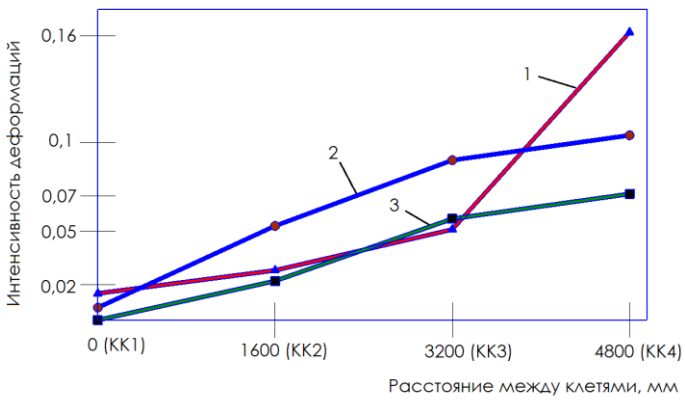


Рис. 1 – Интенсивность деформации по клетям калибровочного стана при профилировании трубы сечением 100х100 мм с различной толщиной стенки на внутренней поверхности углов закругления: 1 – 100x100x4 mm (D = 126,8 mm); 2 - 100x100x6 mm (D = 124,8 mm); 3- 100x100x8 mm (D = 120,6 mm)

Рис. 2 – Интенсивность деформации по клетям калибровочного стана при профилировании трубы сечением 100х100 мм с различной толщиной стенки на наружной поверхности углов закругления: 1 – 100x100x4 mm (D = 126,8 mm); 2 - 100x100x6 mm (D = 124,8 mm); 3- 100x100x8 mm (D = 120,6 mm)

Вывод

Для трубы с квадратным сечением, полученной путем профилирования из электросварной трубы с круглым сечением, зависимость толщины стенки от диаметра исходной заготовки носит нелинейный характер, что может быть объяснено интенсивностью деформаций, наблюдаемой в процессе профилирования.

Углы профиля, образующиеся в процессе профилирования, испытывают максимальные деформационные усилия и формируются во внеконтактной зоне.

Список литературы

1. DIN 2395-1-1994. Трубы стальные прецизионные прямоугольного и квадратного сечений общего назначения. Размеры. – Введ. 01.09.2004. – [Б.Н. – б.и.], 1994. 6 с.
2. EN 10219. Профили конструкционные полые сварные холоднодеформированные из нелегированных и мелкозернистых сталей. – [Б.Н. – б.и.], 2006. 36 с.
3. Лемпицкий, В.В. Сортовые профили проката / *В.В.* Лемпицкий, И.П. *Шулаев* , И.С. *Тришевский* [и др.]. – М. : Металлургия, 1981. 624 с.
4. *Данченко, В.Н*. Технология трубного производства / В.Н. Данченко, А.П. Коликов, Б.А. Романцев, С.В. Самусев. – М. : Интермет инжиниринг, 2002. 638 с.
5. *Яковлев, В.В.* Калибровка четырехроликовой волоки для изготовления прямоугольных профилей / В.В. Яковлев, В.А. Балявин, Е.С. Харюзов [и др.] // Черная металлургия. 1986. № 24. С. 21-24.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ, ТЕКСТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕДИЦИНСКИХ МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ, ЛЕГИРОВАННЫХ Ag и Gd, ПОСЛЕ РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ

Темралиева Д.Р.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, НИТУ «МИСиС», diana4-64@mail.ru

В настоящее время магний и его сплавы все чаще изучаются как материалы для медицинского применения. Исследования магниевых сплавов для создания ортопедических имплантатов уже давно проводятся во многих странах мира [1]. Однако в последнее время ученые занялись разработкой сплавов, которые, кроме хорошей биосовместимости, оказывали бы дополнительное воздействие на организм пациента. Такой эффект достигается осознанным подбором легирующих элементов. Например, легирование серебром может повысить антибактериальные свойства [2], а добавка редкоземельных металлов - замедлить рост и развитие раковых клеток [3]. Поэтому, в данной работе исследуется влияние равноканального углового прессования на структуру, текстуру и механические свойства магниевых сплавов, содержащих серебро и гадолиний.

В представленной работе были исследованы сплавы на основе магния: Mg-6%Ag, Mg-10%Gd и Mg-6%Ag-10%Gd после отжига и равноканального углового прессования. Сплав Mg-6%Ag подвергали отжигу при 425 °C в течение 2 часов, сплав Mg-10%Gd отжигали при температуре 525 °C в течение 1 часа, сплав Mg-6%Ag-10%Gd отжигали при температуре 450°C в течение 16 часов. Равноканальное угловое прессование (РКУП) проводилось по маршруту Вс с понижением температуры от 425 до 300 °C с шагом 25 °C и увеличением числа проходов до 12.

Исследование микроструктуры сплавов показало, что в исходном состоянии структура сплавов состоит из равноосных зерен твердого раствора на основе магния (рисунок 1 а-в). Средний размер зерна в исходном состоянии для сплава Mg-6%Ag составляет 70,9 ± 4,1 мкм, для сплава Mg-10%Gd – 70,8 ± 3,4 мкм, а для Mg-6%Ag-10%Gd – 20,5 ± 2,8 мкм. Кроме того, в случае тройного сплава в структуре

также присутствуют частицы тройной фазы MgAgGd размером 3-4 мкм. После РКУП структура сплавов существенно измельчается (рисунок 1 г-е). Средний размер зерна для сплава Mg-6%Ag составляет ~3 - 5 мкм, для сплава Mg-10%Gd – 2,8 ± 0,2 мкм, а для сплава Mg-6%Ag-10%Gd – 1,3 ± 0,3 мкм. Кроме того, в сплавах происходит выделение интерметаллических частиц Mg_3Ag и Mg_6Gd. В случае сплава Mg-6%Ag средний размер частиц Mg_3Ag составляет ~1 мкм. Для сплава Mg-10%Gd средний размер частиц составляет ~0,5 мкм. В случае тройного сплава в структуре присутствуют частицы Mg_3Ag и Mg_6Gd размером 0,2 – 0,3 мкм.

Исследование механических свойств показало, что РКУП сплава Mg-6%Ag приводит к снижению прочности при повышении пластичности. Предел прочности снижается с 239 ± 1 МПа в исходном состоянии до 224 ± 5 МПа после РКУП, а относительное удлинение возрастает с 16,0 ± 0,3% до 30,6 ± 3,0%. РКУП сплава Mg-10%Gd приводит к росту предела прочности с 185 ± 4 МПа в исходном состоянии до 258 ± 2 МПа и относительного удлинения с 13,2 ± 1,7% до 18,0 ± 3,6%. В случае же сплава Mg-6%Ag-10%Gd после РКУП предел прочности незначительно возрастает с 281 ± 1 МПа до 303 ± 2 МПа при падении пластичности с 11,1 ± 1,0% до 5,3 ± 0,9%. Повышение пластичности в сплавах Mg-6%Ag и Mg-10%Gd, по-видимому, связано с активацией базисного и призматического скольжения после РКУП. В то же время в сплаве Mg-6%Ag наблюдается формирование наклоненной на 50 – 80° базисной текстуры, которая может являться причиной снижения прочностных характеристик [4].

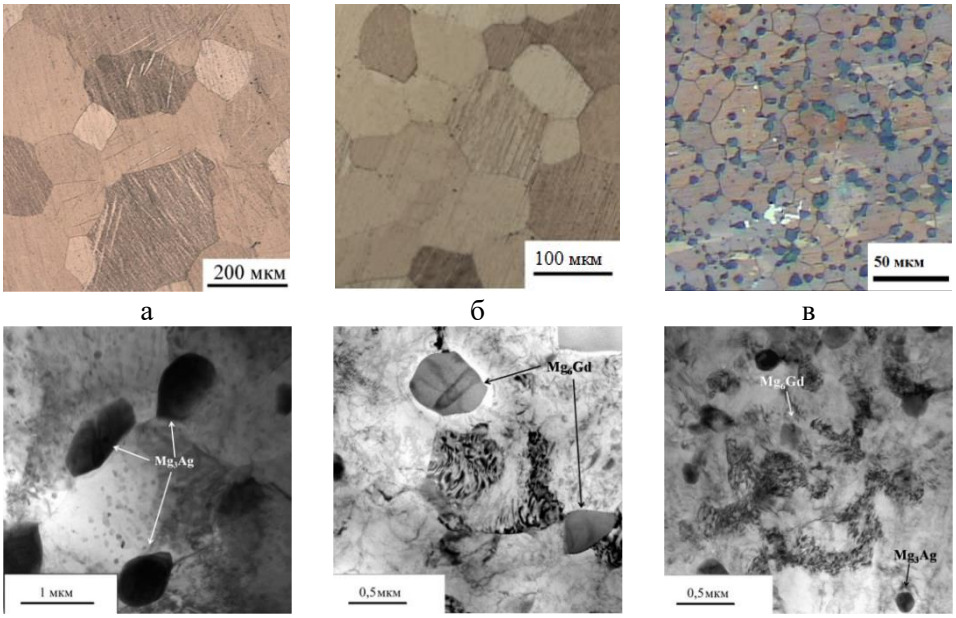


Рис. 1 – Микроструктура сплавов Mg-6%Ag (а, г), Mg-10%Gd (б, д) и Mg-6%Ag-10%Gd (в, е) в отожженном состоянии и после РКУП.

Скорость коррозии сплавов в исходном состоянии и после РКУП исследовалась методом потери массы при температуре 37 ºС с выдержкой в течение 2 и 7 суток (рисунок 2). Средой испытаний материалов являлась культуральная среда DMEM, дополненная 10%FBS (сыворотка крови крупного рогатого скота).

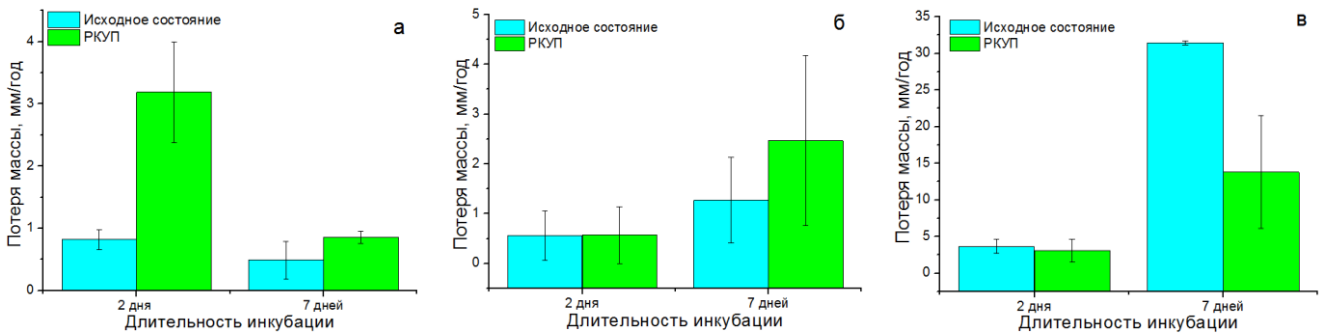


Рис. 2 – Потеря массы сплавов Mg-6%Ag (а), Mg-10%Gd (б) и Mg-6%Ag-10%Gd (в) до и после РКУП.

Исследование коррозионной стойкости показало, что в случае сплава Mg-6%Ag на начальном этапе инкубации наблюдается сильный рост скорости коррозии сплава после РКУП, которая замедляется с увеличением времени инкубации. В случае же сплавов Mg-10%Gd и Mg-6%Ag-10%Gd скорость коррозии возрастает с увеличением времени инкубации. Однако для сплава Mg-6%Ag-10%Gd этот эффект выражен наиболее ярко. Средняя скорость коррозии после 7 дней инкубации составляет: для сплава Mg-6%Ag – 0,49 ± 0,30 и 0,86 ± 0,10 мм/год, для сплава Mg-10%Gd – 1,27 ± 0,86 и 2,47 ± 1,71 мм/год, а для сплава Mg-6%Ag-10%Gd – 31,43 ± 0,25 и 13,79 ± 7,69 мм/год в исходном состоянии и после РКУП, соответственно. То есть, РКУП не влияет на скорость коррозии сплавов Mg-6%Ag и Mg-10%Gd при инкубации в течение 7 дней, но замедляет скорость коррозии сплава Mg-6%Ag-10%Gd.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (Грант № 18-45-06010).

Список литературы:

1. L. Tan, X. Yu, P. Wanet al. Biodegradable Materials for Bone Repairs: A Review // J. Mater. Sci. Technol., 2013, 29(6), 503–513.
2. D. Tie, F. Feyerabend, N. Hort et al. In vitro mechanical and corrosion properties of biodegradable Mg–Ag alloys // Mater. Corros., 2014, 65, 569–576.
3. N. Anisimova, M. Kiselevskiy, N. Martynenko et al. Cytotoxicity of biodegradable magnesium alloy WE43 to tumor cells in vitro: Bioresorbable implants with antitumor activity? // J. Biomed. Mater. Res. B Appl. Biomater., 2019, 9999B. (doi:10.1002/jbm.b.34375)
4. N. Martynenko, E. Lukyanova, V. Serebryany et al. Effect of equal channel angular pressing on structure, texture, mechanical and in-service properties of a biodegradable magnesium alloy // Mater. Lett., – 2019, 238, 218–221.

ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ 08Х18Н10Т ПОСЛЕ РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ

Токарь А.А.
Россия, ИМЕТ РАН, Москва, Россия
Россия, НИТУ «МИСиС», Москва, Россия
tokarb2005@mail.ru

В последнее время установлено, что эффект интенсивной пластической деформации (ИПД) проявляется не только в значительном повышении прочностных свойств при удовлетворительной пластичности, а в одновременном повышении и эксплуатационных характеристик, таких как усталостная прочность. В настоящей работе, во-первых, представлено комплексное исследование механических свойств ультрамелкозернистой (УМЗ) аустенитной коррозионностойкой стали 08Х18Н10Т, полученной методом равноканального углового прессования и последующего отжига. Во-вторых, исследуются режимы получения преимущественно двойникованной структуры. Особое внимание уделено двойникам отжига. Обычно, двойники отжига формируются при высокотемпературном нагреве и имеют достаточно большие размеры. В данной работе предлагается формировать двойники отжига при нагреве УМЗ структуры. Это позволяет понизить температуру формирования двойников отжига до 500-550 °С и значительно уменьшить их размер.

Целями данной работы являются: Изучение структурообразования стали 08Х18Н10Т в ходе равноканального углового прессования (РКУП) и последующего нагрева, а также изучение прочностных характеристик стали 08Х18Н10Т после РКУП при статическом и циклическом нагружении.

Были проведены испытания на растяжение стали после РКУП и последующего отжига при различных температурах и выдержке 1 час, 20часов и 30 часов (рисунок 1). РКУП стали 08Х18Н10Т значительно повышает прочность стали. Испытания на растяжение отожженных образцов выявили повышение прочности и уменьшение пластичности стали с уменьшением температуры отжига с 600 ºС до 450 ºС. Увеличение выдержки до 20 часов только усилило эту тенденцию в диапазоне температур 550 ºС - 450 ºС. При температурах отжига 600 ºС с выдержкой 1 час и 550 ºС с выдержкой 20 часов механические характеристики стали возвращаются к уровню неотожженного состояния. РКУП при комнатной температуре приводит к повышению микротвердости стали 08Х18Н10Т до 4,3 ГПа и далее микротвердость увеличивается более чем на 0,5 ГПа после отжигов 450, 500 и 550 ºС с выдержкой 1 ч, что соответствует данным испытаний на растяжение.

Рентгеноструктурный анализ (рисунок 2) показал присутствие 70% мартенсита деформации в стали посте РКУП при комнатной температуре. Резкое изменение фазового состава (увеличение количества аустенита в стали с 30 до 65 %) происходит при температуре 550 ºС с выдержкой 20 часов или при температуре 600ºС с выдержкой 1 час. При этом неясна причина повышения прочности и уменьшения пластичности при 450 ºС при незначительном повышении количества аустенита.

При ПЭМ анализе структуры стали 08Х18Н10Т после РКУП с 3 проходами при комнатной температуре наблюдали ориентированную структуру с размером структурных элементов 100-300 нм. Полосы сдвига размером 250±30 нм обладают большой плотностью дислокаций как внутри, так и на границах. Судя по размытым рефлексам на дифракционной картине, структура преимущественно субзеренная.

После отжига при температуре 550 °С и выдержке 1час микроструктура более однородная и равноосная. Выявлены более четкие и ровные границы структурных элементов часто с двойным контрастом по границам, что указывает на большеугловую разориентировку границ зерен. Средний размер выявленных зерен - 100±3 нм. По точечным рефлексам на дифракционной картине также можно судить о преимущественно большеугловых разориентировках границ зерен. Двойники, наблюдаемые в структуре, более тонкие (81,5±7 нм) и короткие длиной 500 нм с дислокационными перемычками и вторичными двойниками. Кроме того, в структуре стали после РКУП и последующего отжига при температурах 450 -550 ºС методом ПЭМ выявлены выделения дисперсных карбидов типа МС, где М – титан. В нашем случае, структура аустенитной стали после РКУП при комнатной температуре содержит 70% мартенсита деформации, поэтому дисперсионное упрочнение стали происходит за счет формирования наноструктурных карбидов в высокодефектной структуре, унаследованной от мартенситного превращения.

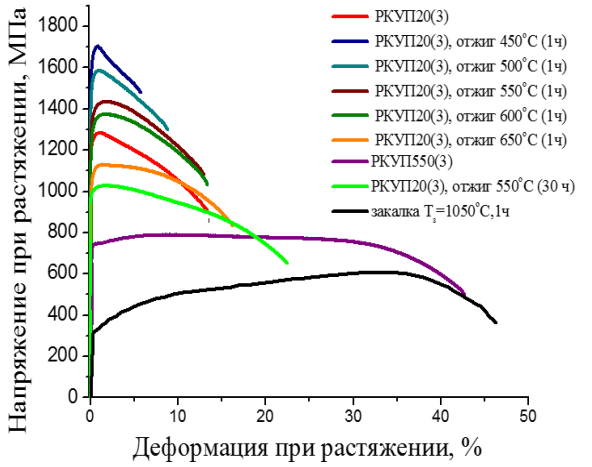


Рис. 1- Механические свойства стали 08Х18Н10Т после РКУП и последующего отжига

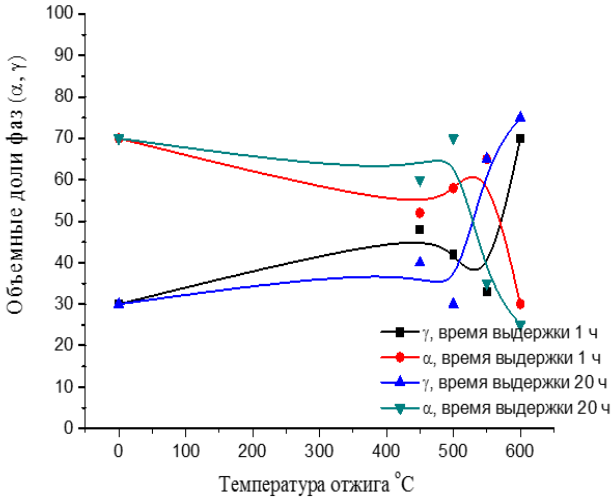


Рис. 2- Фазовый состав стали 08Х18Н10Т после РКУП и последующего отжига при Т=550°

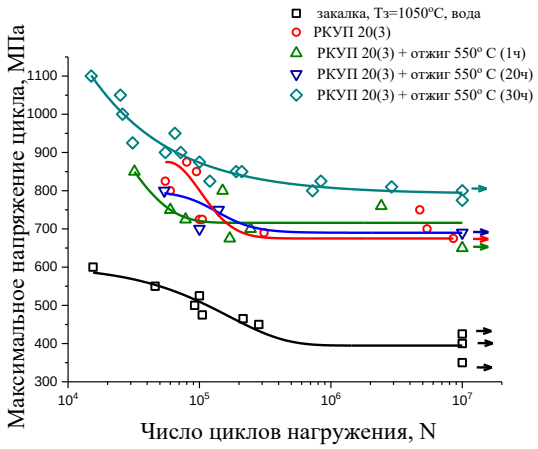


Рис. 3- Кривые усталости стали 08Х18Н10Т после РКУП и последующего отжига

РКУП значительно повышает долговечность стали (рисунок 3). Предел усталости субмикрокристаллической стали после РКУП выше, чем у образцов стали в исходном состоянии более, чем в 1,5 раза. Уровень предела усталости образцов стали после РКУП при комнатной тепературе (70% мартенсита) и при 550 °С в 3 прохода (97% аустенита) с практически одинаковым размером структурных элементов, а также РКУП с последующим отжигом при 550 °С и выдержкой 1 час практически одинаков, что позволяет сделать вывод о том, что вклад фазового состава в повышение усталостной прочности не так значителен, как размер структурных составляющих.

Низкий уровень предела усталости стали после РКУП при комнатной температуре и последующего отжига с выдержкой 1 час можно объяснить отрицательным влиянием карбидов, выделяющихся при температуре отжига. Предел усталости стали после РКУП при комнатной температуре и последующего отжига с выдержкой 20 часов максимален и составляет 800 МПа, что можно объяснить высокой плотностью двойников отжига в аустенитной рекристаллизованной матрице.

Благодарность

Работа выполнена под руководством профессора, д.т.н. Добаткина С.В. и с.н.с., к.т.н. Рыбальченко О.В. в рамках работ по Программе президиума РАН 37П.

СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК МОЛИБДАТА НЕОДИМА $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$

Чебышев К.А.

Украина, Донецкий национальный университет, chebyshev.konst@mail.ru

Молибдаты редкоземельных элементов находят применение как люминофоры, ионные проводники, катализаторы и др. Получение функциональных материалов требует не только определенного элементного и фазового состава, но и соответствующей морфологии прекурсоров и готовых материалов. В настоящее время актуальным является получение наноразмерных частиц для улучшения свойств веществ.

Кубические флюоритоподобные молибдаты редкоземельных элементов состава $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$ кристаллизуются в пространственной группе Pn-3n и имеют переменное содержание кислорода в зависимости от состава и условий синтеза. Возможность изменения степени окисления молибдена и некоторых РЗЭ (Pr, Ce, Tb) могут обеспечить как каталитические, так и бактерицидные свойства данных соединений.

Для синтеза золя были использованы оксиды неодима и молибдена. Перед взвешиванием оксид неодима был прокален при 900°С, оксид молибдена – при 500°С в течение двух часов. Оксид неодима был растворен в небольшом избытке азотной кислоты, оксид молибдена в холодном концентрированным растворе аммиака. К растворам неодима и молибдена была добавлена лимонная кислота в мольном соотношении 2:1 по отношению к содержанию металлов. Растворы были слиты вместе, величина pH лежала в диапазоне 3-4. К полученным растворам при нагревании и перемешивании добавлялся этиленгликоль. Растворы упаривались и выдерживались в течение суток для полимеризации и образования прозрачного вязкого геля. Гель высушивался при ≈100°С и помещался на фарфоровой чашке в разогретый до 500°С муфель. Гель быстро разлагался с выделением большого количества газов и многократным увеличением объема.

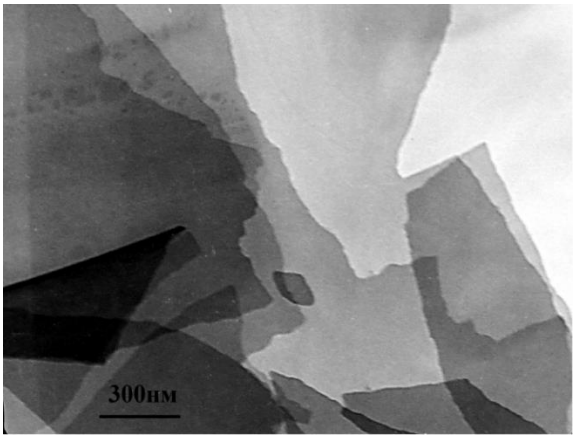


Рис. 1. – Изображение нанослоев молибдата неодима

Полученный наноразмерный молибдат неодима был исследован методами термогравиметрического анализа, просвечивающей и сканирующей микроскопии, ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа.

Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии (рис. 1) в данных условиях синтеза был получен наноразмерный молибдат неодима. Частицы представляют собой нанопластины шириной несколько микрон. Толщина слоя составляет примерно 1-2 нм. На дифрактограммах образцов наблюдается значительное уширение рефлексов, что подтверждает наноразмерность частиц. Методом рентгеноспектрального микроанализа был подтвержден элементный состав и равномерное распределение элементов по образцу.

ОБРАБОТКА СПЛАВОВ С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ РОТАЦИОННОЙ КОВКОЙ

Чурсин А.С.

Россия, МИРЭА – Российский технологический университет, churs007@gmail.com

Долгое время неупругую деформацию считали полностью необратимой. В XX веке был открыт обширный класс металлических материалов, у которых элементарный акт неупругой деформации осуществляется за счет структурного превращения. Такие материалы обладают обратимостью неупругой деформации. Явление самопроизвольного восстановления формы – эффект памяти формы – может наблюдаться как в изотермических условиях, так и при температурных изменениях. При теплосменах такие металлические материалы могут многократно обратимо деформироваться.

Способность к восстановлению деформации не может быть подавлена даже при высоком силовом воздействии. Уровень реактивных напряжений некоторых материалов с эффектом памяти формы может составлять до 1000 – 1300 МПа.

Эффект памяти формы состоит в том, что образец, имеющий определенную форму в аустенитном состоянии при повышенной температуре, деформируют при более низкой температуре мартенситного превращения. После перегрева, сопровождающегося протеканием обратного превращения, исходная характерная форма восстанавливается. Эффект памяти формы проявляется в сплавах, характеризующихся термоупругим мартенситным превращением, когерентностью решеток исходной аустенитной и мартенситной фаз, сравнительно небольшой величиной гистерезиса структурного превращения, а также малыми изменениями объема при превращениях.

Табл. 1. – Характеристические температуры сплавов Ti-Ni.

Состав, % (ат.)	
Ti	Ni
52,8	47,2
50,0	50,0
49,5	50,5
49,25	50,75
49,0	51,0

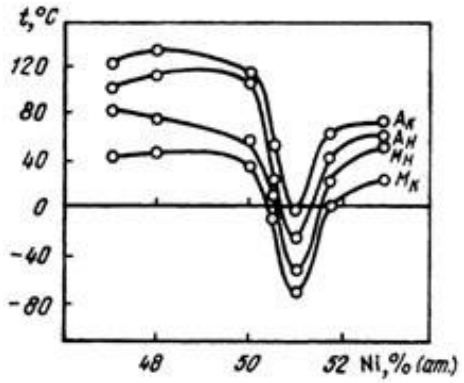


Рис. 1. - Зависимость температур прямого и обратного мартенситного превращений от состава сплава Ti-Ni.

В этих условиях при деформации образуются когерентные с исходной структурой двойниковые мартенситные кристаллы, а при отогреве и обратном превращении эти мартенситные кристаллы исчезают и плавно переходят в решетку исходной фазы. Обратимое движение когерентных межфазных границ при обратном превращении приводит к восстановлению первоначальной формы.

Из большого числа сплавов с эффектом памяти формы наиболее перспективными для практического применения являются сплавы Ti-Ni эквиатомного состава. Реже используют более дешевые сплавы на основе меди Cu-A1-Ni и Cu-Al-Zn [1].

Одним из прогрессивных технологических процессов металлообработки является ковка на ротационно-ковочных машинах (РКМ). Применение РКМ сводит до минимума последующую обработку резанием, обеспечивает значительную экономию металла и повышает его механические свойства. Этот процесс используется при обработке сплошных и полых удлиненных изделий типа ступенчатых валов, осей, втулок и им подобных [2].

Создание и развитие подобных машин является значительным прогрессом в области обработки металлов давлением. В этом случае обеспечивается высокая точность заготовок, высокая производительность процесса и малые потери металла.

Ротационная ковка, осуществляемая на сравнительно малых участках, характеризуется перемещением небольших объемов металла. Это и предопределяет уменьшение потребного усилия и затрачиваемой работы на деформирование, а также повышение стойкости рабочего инструмента. Таким образом можно повысить число ходов бойков в единицу времени (без превышения допустимой относительной подачи), увеличить скорость подачи заготовки в зону обжатия, т. е. получить необходимую производительность, сохранив при этом качество поверхности. Как известно, устранение растягивающих напряжений, чем бы они не вызывались, наиболее полно достигается при всестороннем сжатии тела. Такие условия обработки металлов давлением могут быть получены при безотходной штамповке, выдавливании, высадке, а также при ковке в фасонных бойках. Существенным недостатком данных способов обработки в условиях обычной штамповки или ковки является повышение сопротивления. Для ротационной ковки, осуществляемой по схеме всестороннего ковки, характерной является прерывистая или пульсирующая нагрузка, которая позволяет производить обработку с большими степенями деформации и при относительном уменьшении потребного усилия.

В результате ротационной ковки изменяется не только форма заготовки, но также структура и свойства обрабатываемого металла и улучшаются условия деформации. При ковке в машинах с вращающимся инструментом наблюдается также скручивание заготовки. Это происходит потому, что вращающийся инструмент, соприкасаясь с изделием, вызывает действие сил трения, которые увлекают за собой поверхностные слои металла. С целью исключения влияния этого явления заготовка во время обработки должна вращаться вокруг своей оси. Таким образом, сущность процесса ротационного обжатия состоит в деформировании заготовки по периметру сечения с относительно малой степенью деформации сходящимися бойками, обеспечивающими всестороннее периодическое пульсирующее приложение давлений.

Ротационной ковкой можно изготовлять ступенчатые и удлиненные поковки и изделия из жаропрочных и других трудно-деформируемых сплавов, пустотелые изделия со сложной конфигурацией поверхности. Такой процесс обработки позволяет получать отверстия малых диаметров на относительно большой длине, производить сборочные операции, во многих случаях является единственно возможным методом изготовления изделий [3].

Таким образом, ковка на РКМ обладает рядом преимуществ для получения прутков из трудно-деформируемых материалов, позволяет обеспечить не только заданную точность, но и благоприятно воздействует на структуру и свойства получаемых прутков.

Выражаю благодарность своим научным руководителям в ИМЕТ РАН: зав. лаб. № 15, д.т.н., Юсупову В.С. и с.н.с. лаб. № 15, к.т.н., Андрееву В.А.

Список литературы:

1. Зборщик А.М.,Конспект лекций по дисциплине «Новые материалы в металлургии» 2008. – 253 с.

2. Радюченко Ю.С. Ротационное обжатие, М.: Машиностроение, 1972. – 176 с.

3. Тюрин В.А., В.А. Лазоркин, И.А. Поспелов, Х.П. Флаховский, Ковка на радиально – обжимных машинах, М.: Машиностроение, 1990 – 256 с.

СЕКЦИЯ 10 «ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И КОМПОЗИТЫ НА ИХ ОСНОВЕ»

ВЛИЯНИЕ ТЕРМОРАДИАЦИОННОЙ ОБРАБОТКИ И НАПОЛНИТЕЛЯ НА ПОВЕРХНОСТНУЮ КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

Арсентьев М.А.
Российская Федерация, ООО «МЕТАКЛЭЙ Исследования и Разработки»
mihail.arsentyev92@gmail.com

В последнее время значительный интерес привлекают исследования структуры и свойств политетрафторэтилена (ПТФЭ), радиационно-модифицированного при температурах, превышающих температуру плавления кристаллитов полимера [1]. Показано [2,3], что терморадиационная обработка политетрафторэтилена (ПТФЭ), совместно с введением наполнителя в концентрациях 0,1 – 1,0% (масс.), способна оказать значительное влияние на кристаллическую структуру полимера. При этом могут возникать различные виды поверхностных кристаллов (ламели, фибриллы, сферолиты) [4].

Цель настоящего исследования состояла в сравнительном изучении методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) морфологии кристаллов, образованных на поверхности ПТФЭ, терморадиационно-модифицированного ПТФЭ (ТРМ-ПТФЭ) и композита на основе ТРМ-ПТФЭ, наполненного смесью силикатных и углеродных добавок.

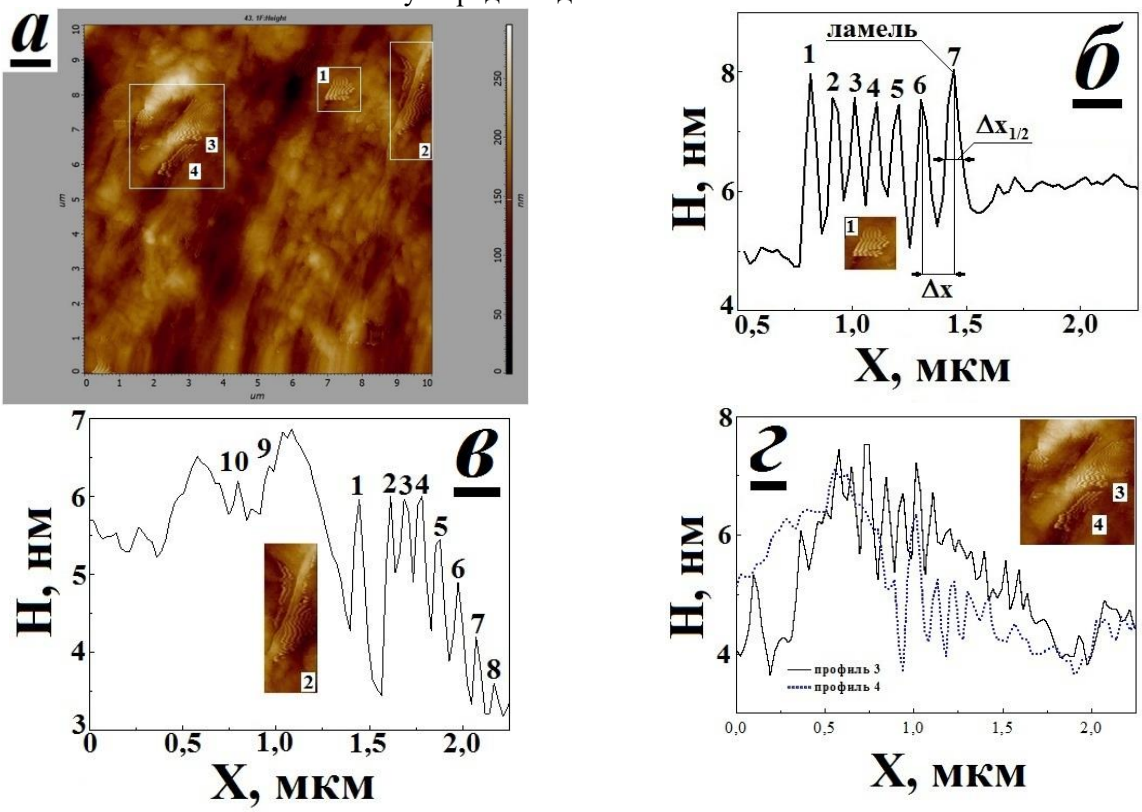


Рис. 1 – Изображение сферолитов (1 -4) на поверхности политетрафторэтилена, полученное методом атомно-силовой микроскопии (а) и примеры ламеллярной структуры сферолитов (б – г)

Для получения АСМ-изображений поверхности использовался сканирующий зондовый микроскоп (СЗМ) «Солвер Опен» («НТ-МДТ Спектрум инструментс», Россия), установленный в шумо-/виброизолирующем шкафу. Сканирование проводилось полуконтактным методом на воздухе при постоянной амплитуде (топография) при температуре окружающей среды в диапазоне 22-25 °С и относительной влажности воздуха порядка 50-56%. В процессе съема топографии исследуемых объектов были использованы кантилеверы серии HA_HR с радиусом кривизны острия менее 10 нм. Особенности изготовления ТРМ-ПТФЭ и композита на его основе изложены в [3]. Состав использованных добавок (%, (масс.)): галлуазит (0,1), диоксид кремния (0,05), фуллереновая сажа (0,05), графеновая сажа (0,05).

Как следует из рисунка 1, а, поверхность ПТФЭ содержит ряд сферолитов № 1 - 4 (выделены прямоугольными рамками на рисунке 1, а), которые содержат чётко выраженную ламеллярную структуру, которая проявляется в виде ряда полос, одинаково удалённых друг от друга (рисунок 1, б – г). Как следует из приведённого на рисунке 1, б профиля сферолита, на поверхности кристалла, форму которого можно рассматривать как фрагмент «мальтийского креста» [5], наблюдаются семь ламелей в виде «хребтов» высотой до 10 нм и толщиной на полувысоте $\Delta x_{½}$~0,1 мкм, расстояние между максимумами которых составляет Δx~0,1 мкм. Аналогичные ламеллярные структуры наблюдаются также и на поверхности других сферолитов (рисунок 1, в, г).

Обнаружено, что терморадиационная обработка ПТФЭ приводит к значительному увеличению поверхностной концентрации сферолитов (рисунок 2, б). Тем не менее, практически все обнаруженные сферолиты содержат ламеллярные структуры. Однако, толщина ламелей в сферолитах на поверхности ТРМ-ПТФЭ примерно в два раза выше $\Delta x_{½}$, зафиксированного для ПТФЭ (рисунок 1, 2, а), что приводит к взаимному перекрыванию ламелей и формированию фибрилл. Дальнейший рост фибриллярных структур завершается образованием сферолитов (рисунок 1, а – г).

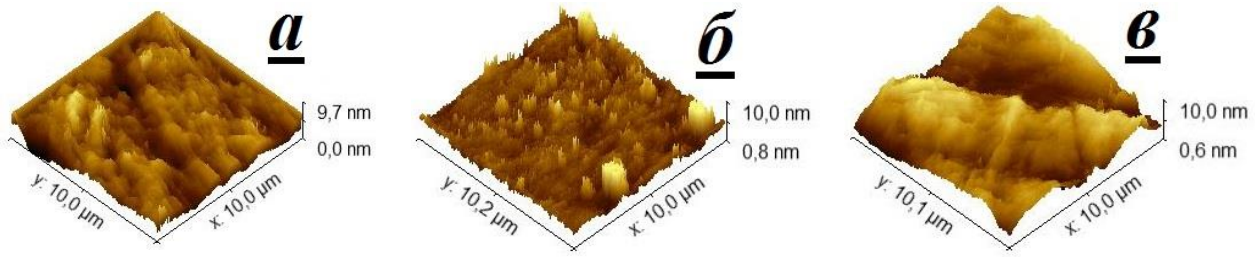


Рис. 2 – Трёхмерные изображения поверхности ПТФЭ (а), терморадиационно-модифицированного ПТФЭ (б) и композита на основе ТРМ-ПТФЭ и смеси наполнителей, полученные методом атомно-силовой микроскопии

Введение частиц наполнителя в ТРМ-ПТФЭ, по-видимому, замедляет развитие процессов поверхностной кристаллизации (рисунок 2, в): в этом случае на поверхности композита не обнаружено сферолитов. Однако анализ профилей полученного АСМ-изображения позволяет обнаружить растущие ламели высотой от одного до двух нанометров. Таким образом, АСМ-изображение композита на основе ТРМ-ПТФЭ и смеси наполнителей характеризует начальные стадии процесса поверхностной кристаллизации.

Выражение благодарности

Автор считает своим приятным долгом поблагодарить научного руководителя Смолянского Александра Сергеевича, главного специалиста кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии РХТУ им. Д.И. Менделеева, за постановку цели и задач исследования, и Рындя Сергея Михайловича, заведующего лабораторией НИЯУ МИФИ, за помощь в проведении измерений методом атомно-силовой микроскопии. Настоящее исследование было проведено при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований, - проект № 17-07-00524 по теме: «Фрактальные характеристики, механизм и закономерности плазмон-фотонных взаимодействий в слоях наноструктур металлов». Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования НИЯУ МИФИ «Гетероструктурная СВЧ-электроника и физика широкозонных полупроводников».

Список литературы:

1 Смолянский А.С., Арсентьев М.А., Рашковский А.Ю., Политова Е.Д. // Радиационно-индуцированные изменения степени кристалличности порошкообразного политетрафторэтилена // Кристаллография. – 2019. – Т. 64, № 4. - С. 529–534

2 Егоров В.М., Якушев П.Н., Арсентьев М.А., Смолянский А.С. // Влияние γ-облучения и допирования диоксидом кремния на свойства политетрафторэтилена // Физика твёрдого тела. – 2019. – Т. 61, № 7. – С. 1332 - 1336

3 Арсентьев М.А., Политова Е.Д., Кирюхин Д.П., Смолянский А.С. // Влияние высокотемпературной радиационной обработки на кристаллическую структуру политетрафторэтилена // Сборник трудов Международной научно-практической конференции «Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность – 2019» 23 – 26 сентября 2019 года, г.Севастополь (принято в печать)

4 Shinotsuka Kei, Assender Hazel // *In situ* AFM study of near-surface crystallization in PET and PEN // Journal of Applied Polymer Science. – 2016. – V. 133, No. 48. - 44269 *https://doi.org/10.1002/app.44269*
5 Chi-Ming Chan, Lu-Tao Weng, Yiu-Ting R. Lau // Polymer surface structures determined using ToF-SIMS // Reviews of Analytical Chemistry. – 2014. – V. 33, No. 1. – pp. 11 – 30 DOI 10.1515/revac-2013-0015

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СЛОИСТЫХ ГИДРОКСИДОВ РЗЭ (Y, Gd, Eu, Tb), ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ БЕНЗОЛКАРБОКСИЛАТ- И СУЛЬФОБЕНЗОАТ-АНИОНАМИ

Гавриков А.В.
Россия, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, penguim1990@yandex.ru

Слоистые гидроксосоединения редкоземельных элементов (СГ РЗЭ, англ. LRHs) – основные соли, структуры которых образованы положительно заряженными металл-гидроксидными слоями и анионами, находящимися в межслоевом пространстве. Интерес к синтезу и исследованию подобных систем обусловлен возможностью их направленной модификации за счет интеркаляции в межслоевое пространство анионов различной природы (как неорганических, так и органических, в частности, карбоксилат-анионов). Такая возможность, очевидно, позволяет сочетать ценные свойства катионов РЗЭ (в первую очередь, оптических и магнитных) со свойствами интеркалируемых анионов, что, в свою очередь, открывает возможность создания полифункциональных материалов, в частности, люминесцентные и магнитные.

Так, интеркаляция ряда органических и неорганических анионов в структуру СГ РЗЭ позволяет направленно варьировать их люминесцентные свойства. В этом отношении особый интерес представляют производные ароматических карбоновых кислот, бензолкарбоксилат-анионы, поскольку их комплексообразование с катионами РЗЭ достаточно хорошо изучено, а соответствующие комплексы демонстрируют хорошие люминесцентные свойства. Кроме того, известно, что оптические характеристики таких соединений можно легко менять путем варьирования природы ароматического заместителя. Сульфобензоаты – аналоги бензолдикарбоксилатов, наличие сульфогруппы в которых предполагает их более активное участие в реакциях анионного обмена с СГ РЗЭ и образование более упорядоченных структур с РЗЭ по сравнению с бензолдикарбоксилатами.

Целью настоящей работы является разработка новых методов синтеза СГ РЗЭ (Y, Gd, Eu, Tb), интеркалированных анионами различными бензолкарбоксилат- и сульфобензоат-анионами, и исследование люминесцентных свойств. Было проведено исследование образования СГ РЗЭ в системах с бензойной, изоникотиновой, терефталевой, изофталевой, фталевой, бензол-1,3,5-трикарбоновой, бензол-1,2,4,5-тетракарбоновой кислотами, а также анионами 2-,3-,4-сульфобензойной и сульфоизофталевой кислот. В качестве основного синтетического подхода использовали метод гомогенного осаждения в присутствии гексаметилентетрамина. Синтез СГ РЗЭ проводили, в том числе, в условия гидротермальной и, гидротермально-микроволновой (ГТМВ) обработки. Стоит особо отметить, что возможность использования ГТМВ обработки исследована впервые. Анализ состава, структуры и люминесцентных свойств полученных продуктов проводится с использованием РФА, ИК-спектроскопии, термического анализа, электронной микроскопии и люминесцентной спектроскопии.

В результате проведенных исследований показана эффективность гомогенного осаждения в условиях ГТМВ как экспрессного (длительность синтеза – несколько минут) одностадийного метода получения СГ РЗЭ (в том числе тройных), содержащих анионы бензолкарбоновых (бензойной, изоникотиновой, терефталевой) и сульфобензойных (4-сульфобензойной и сульфоизофталевой) кислот. Показано, что интеркаляция анионов указанных кислот в СГ РЗЭ приводит к сенсибилизации люминесценции катионов Tb^{3+} и Eu^{3+}.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект «Гибридные материалы на основе слоистых гидроксидов редкоземельных элементов (Y, Eu, Gd, Tb) и ароматических карбоксилатов» №18-33-00117).

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ПРИРОДНЫМИ КОМПОНЕНТАМИ И ПОРАМИ, СПОСОБНЫЕ РАЗЛАГАТЬСЯ В УСЛОВИЯХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Григорьева Е.А.
Россия, ФГБУН «Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля» РАН, raraavis171009@rambler.ru

На сегодняшний день острой проблемой является разложение использованных синтетических полимерных материалов в условиях окружающей среды. Изучение физических и химических изменений структуры полиолефинов при воздействии факторов окружающей среды подготовило основу для придания им способности к биоразложению.

Одним из основных факторов, ответственных за биоразложение полимерных материалов, является способность сорбировать и удерживать воду, что способствует развитию микроорганизмов, протеканию реакций гидролиза и окисления. Поэтому для настоящего исследования были получены образцы газонаполненного полиэтилена низкой плотности (ПЭ) с дисперсным природным компонентом. В полимерную матрицу вводили газообразующий агент гидроцерол в количестве 5 мас. % и природный наполнитель в количестве 15 и 30 мас. %. В качестве природной добавки была выбрана древесная мука (ДМ) трёх фракций, с размерами частиц: до 80 мкм, до 140 мкм и до 200 мкм, и кукурузный крахмал (кр) с размерами частиц ~100 мкм. Материалы были получены методом механического смешения в расплаве ПЭ на лабораторных вальцах с обогревом ВК-6 (Россия) при температуре 120°С и вспениванием при нагревании композиции до 160°С без давления на ручном лабораторном гидравлическом прессе.

Для характеристики макроструктуры полученных образцов их поперечные срезы исследовались методом микроскопии. Было установлено наличие пор в структуре материалов - сферических полостей. Поры в структуре материалов более или менее равномерно распределены по всему объёму, имеют сферическую форму. Были определены средние диаметры пор. Во всех образцах преобладали поры диаметром до 0,20 мм. Результаты определения распределения пор по размерам показаны на рис. 1.

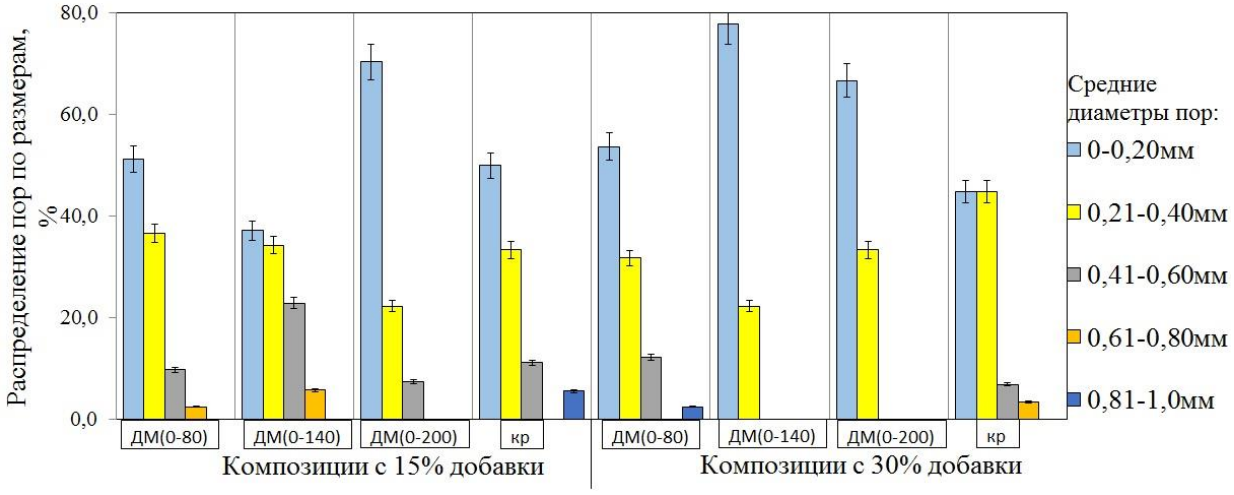


Рис. 1 – Распределение пор в образцах материалов по размерам

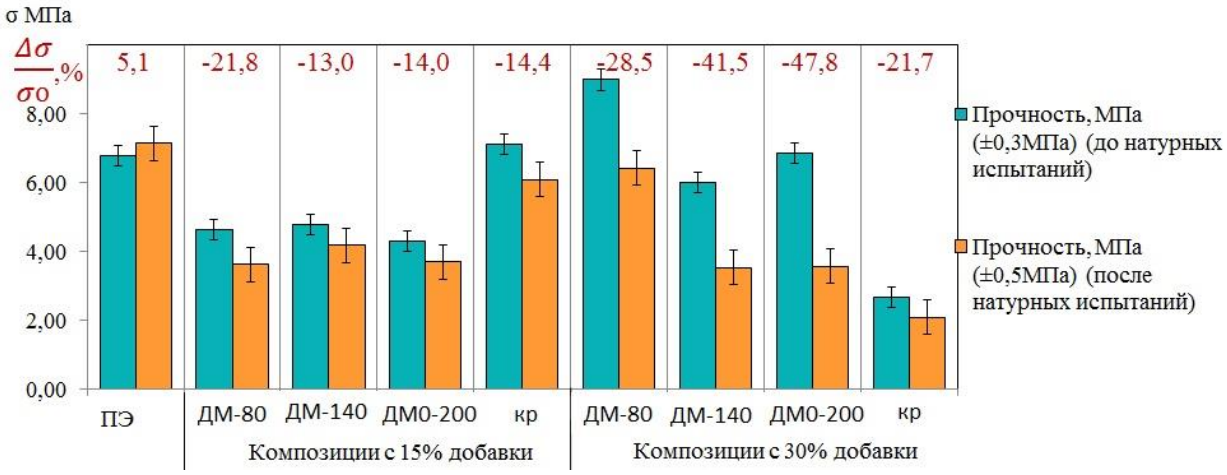


Рис. 2 - Изменение прочности газонаполненных композиционных материалов при натурных испытаниях

Величина показателя прочности обуславливает способность материала соответствовать требованиям эксплуатации, устойчивость по отношению к факторам окружающей среды. Для определения способности к биоразложению определяли изменения прочности после натурных испытаний. Образцы выдерживались в почве открытого грунта в течение трёх месяцев летнего периода, затем направлялись на испытание на растяжение. Результаты испытания показаны на рис. 2.

Понижение прочности за сравнительно короткий период натурных испытаний у всех образцов композиционных материалов можно объяснить влиянием удельной поверхности пор в материале. Известно, что макромолекулы, расположенные на поверхности, отличаются от макромолекул в толще полимера. Они находятся в термодинамически неравновесном состоянии. Увеличивается доля макромолекул с деформированными напряжёнными связями. Известно, также, что реакционная способность таких макромолекул возрастает экспоненциально с величиной относительной деформации связи, ускоряются химические процессы, сопровождающиеся переходом атома углерода основной цепи из состояния гибридизации sp^3 в sp^2. Может происходить, например, отрыв атома водорода различными акцепторами (окисление), разрыв основной цепи. При этом полимер будет активнее взаимодействовать с кислородом, жидкими средами (водой, кислотами), ферментами и продуктами метаболизма микроорганизмов, которые используют наполнитель в качестве источника питания, а следовательно, разрушаться.

Таким образом, можно утверждать, что введение частиц природного компонента и газообразной фазы в структуру полиэтилена делает его более гидрофильным и биоассимилируемым.

Выражение благодарности

Выражаю благодарность в проведении исследования сотрудникам лаборатории физико-химии композиций синтетических и природных полимеров и Центра коллективного пользования (ЦКП) «Новые материалы и технологии» ФГБУН «Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля» РАН, ЦКП ФГБОУ ВО «РЭУ им. Г.В. Плеханова», отдела динамики химических и биологических процессов «ИХФ им. Н.Н. Семёнова» РАН: Попову А. А., Ольхову А. А., Колесниковой Н. Н., Михайлову И. А., Мамину Э. А. Тюбаевой П. М., Масталыгиной Е. Е., Зыковой А. К., Градовой М. А., Градову О. В.

ФЛОКУЛИРУЮЩИЕ И КОНФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИАКРИЛАМИДА И СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛАМИДА С АКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

Давлюд Д.Н.

Беларусь, Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук,
e-mail: davlud.d@tut.by

Полиакриламид и анионные сополимеры акриламида с акриловой кислотой применяются в калийной промышленности в качестве флокулянтов солевых дисперсий глины. Особенностью таких дисперсных систем является то, что полимер применяется в концентрированных солевых растворах, содержащих хлориды калия и натрия. Из литературных данных известно [1-4], что решающим фактором в процессе флокуляции при адсорбции макромолекул на глинистых частицах является конформационное состояние и гибкость макромолекул полимерных флокулянтов. Данных о конформационном состоянии макромолекул и взаимодействии полиакриламида и сополимеров с ионами калия и натрия в концентрированных солевых растворах в литературе практически нет. Целью данной работы являлось изучить влияние гибкости полимерной цепи на плотность глинистых флокул в средах хлористого натрия и калия.

В работе использовали неионогенный полиакриламид (ПА) и анионные сополимеры акриламида с акриловой кислотой (АС), содержащих 20 (АС20) и 40 (АС40) мольных процентов ионогенного компонента. Для растворения полимеров использовали водные растворы хлоридов калия (KCl) и натрия (NaCl) с концентрацией 3,4 моль/л. Вязкость солевых растворов полимеров измеряли в стеклянном вискозиметре Оствальда-Пинкевича (d = 1,5 мм) при T = (25±0,2) ºC, с точностью до 0,2 с. На основании данных по вязкости рассчитывали эффективный объем макромолекул и сегмент Куна (L_c) [5]. Глинистые дисперсии готовили в солевых растворах с концентрацией хлоридов натрия и калия 3,4 моль/л. После внесения каолина (Sigma-Aldrich марка 18616, Германия) в солевой раствор суспензию выдерживали в течение 24 часов. В солевую дисперсию глины вводили приготовленный солевой раствор флокулянта. Измерение размеров флокул проводили в суспензиях с низким содержанием дисперсной фазы (0,5 масс. %), при концентрации флокулянта 0,2 % [4].

На рис. 1 приведены показатели плотности флокул в зависимости от длины сегмента Куна, который характеризует подвижность звеньев полимерной цепи. Полимеры с данным показателем менее 10 нм относятся к гибкоцепным [5]. Как следует из рис. 1, макромолекулы полимеров в растворах хлоридов натрия и калия можно отнести к гибкоцепным полимерам. Результаты исследования гидродинамических свойств растворов флокулянтов показали, что при введении солевых растворов полимера в солевую дисперсию глины более развернутая конформация макромолекул способствует взаимодействию между глинистыми частицами и макромолекулами, что приводит к улучшению флокуляции по сравнению с введением водных растворов полимеров в солевую дисперсию. Снижение гибкости полимерной цепи уменьшает количество контактов групп полимера с частицами каолина, что приводит к уменьшению плотности флокул. Увеличение гибкости полимерных цепей (уменьшение сегмента Куна), приводит к повышению плотности флокул из глинистых частиц с полиакриламидом в 1,9 и 1,4 раза в среде NaCl и в 1,7 и 1,3 раза в среде KCl по сравнению с анионными сополимерами АС20 и АС40, соответственно.

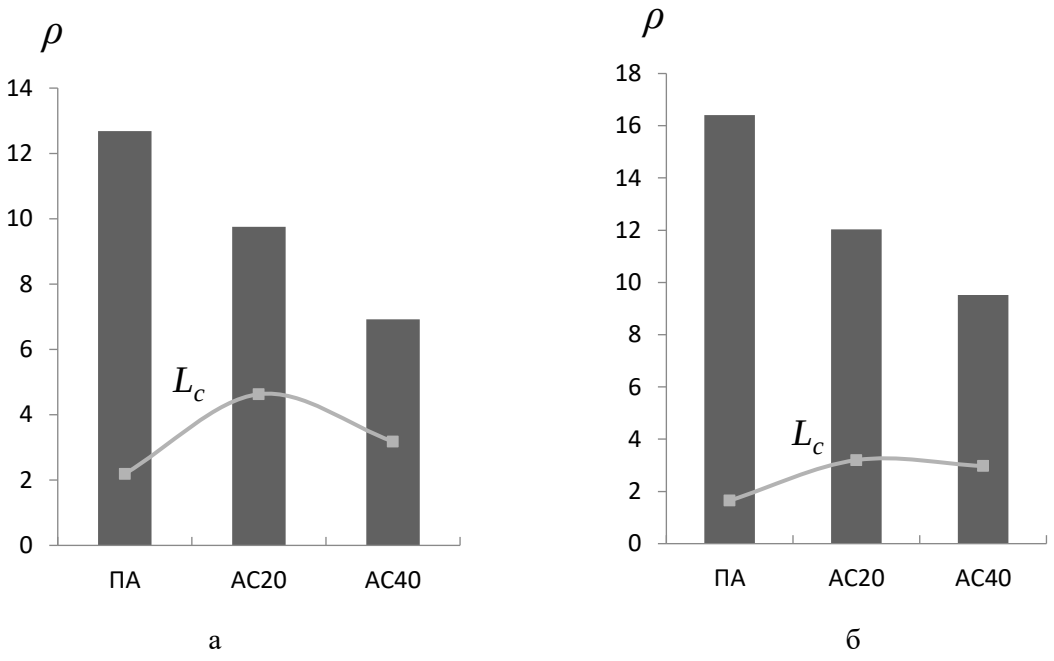


Рис. 1. – Плотность флокул (ρ, г/см^3·10^3) в зависимости от показателя гибкости полимера (L_c, нм): а – NaCl; б – KCl

Выражение благодарности.

Выражаю благодарность научному руководителю д.х.н. Воробьевой Е.В. за помощь в проведении экспериментальной работы и при подготовке материалов тезисов.

Список литературы:

1. Feng L., Stuart M. C., Adachi Y. Dynamics of polyelectrolyte adsorption and colloidal flocculation upon mixing studied using mono-dispersed polystyrene latex particles // Advances in Colloid and Interface Science. – 2015. – Т. 226. – С.101-114.

2. Arinaitwe E., Pawlik M. A role of flocculant chain flexibility in flocculation of fine quartz. Part I. Intrinsic viscosities of polyacrylamide-based flocculants // International Journal of Mineral Processing. – 2013. – Т. 124. – С.50-57.

3. Барань Ш., Грегори Д. Флокуляция суспензий каолина катионными полиэлектролитами // Журнал прикладной химии. – 1996. – Т. 58. – №. 1. – С.101-114.

4. Nasser M. S., James A. E. Effect of polyacrylamide polymers on floc size and rheological behavior of kaolinite suspensions // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. – 2007. – Т. 301. – С. 311-322.

5. Давлюд Д. Н., Воробьев П. Д., Матрунчик Ю. В., Воробьева Е. В., Крутько Н. П. // Вести Нац. Академии наук Беларуси. – 2018. – Т. 54. – №. 3. – С.329-337

ПОЛУЧЕНИЕ НАПОЛНЕННЫХ ФТОРОПЛАСТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПОВЫШЕННЫМИ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ МЕТОДОМ ЖИДКОФАЗНОГО СМЕШЕНИЯ

Данилов Е.А.
Россия, АО "НИИграфит", danilovegor1@gmail.com

Решение задач эффективного теплоотвода является одним из основных условий развития современной микроэлектроники, лазерной техники и систем управления, поскольку локальные перегревы являются основной причиной выхода из строя теплонагруженных электронных компонентов (процессоров и т.д.) [1] В связи с этим актуальной задачей является разработка химически и размеростабильных материалов с заданными теплофизическими свойствами (как правило, коэффициент теплопроводности в плоскости кристалла не менее 20 Вт/м·К, в перпендикулярной плоскости - 2-10, коэффициент анизотропии коэффициента теплопроводности не менее 2 и коэффициент термического расширения не более $20 \cdot 10^{-6}$ $К^{-1}$) [2]. Основная часть разрабатываемых в настоящее время материалов представляют собой пасты и пленки, в т.ч. на основе кремнийорганических соединений, обеспечивающие снижение термического сопротивления на границе процессор-радиатор. Вместе с тем, с точки зрения физико-механических свойств, химической стабильности и возможности получения высоконаполненных материалов привлекательной основой для таких композитов представляют фторсодержащие полимеры.

В настоящей работе образцы теплопроводящих композиционных материалов в виде паст, пленок и объемных прессованных образцов получали с использованием в качестве матрицы фторопластовой суспензии Ф-4Д (на основе политетрафторэтилена); в качестве наполнителей использовали природный графит со средним размером частиц 30 мкм, гексагональный нитрид бора и карбид кремния марки М-28. Смешивание проводили на высокоскоростном механическом диспергаторе погружного типа IKA UltraTurrax T28. Образцы для исследования теплопроводности получали методом холодного и горячего прессования при температуре 160°С и удельном давлении 300 МПа. Образцы пленок толщиной около 300 мкм получали методом аэрозольного напыления на нагретую до 200°С подложку через сопло диаметром 120 мкм. Коэффициент теплопроводности определяли при комнатной температуре методом стационарного потока, удельное электросопротивление — двухкомнатным методом.

Кажущаяся плотность получаемых образцов находилась на уровне 1920-2004 кг/см3 и слабо зависела от содержания наполнителя, что связано с близкими уровнями плотности компонентов. Как видно из рис.1, для графитонаполненных материалов удельная электропроводность материала плавно растет с увеличением доли наполнителя, причем заметная электропроводность материала наблюдается при содержании наполнителя 20 масс.%, что говорит о более высоком качестве смешивания в жидкой фазе (промышленные марки графитофторопластов при содержании наполнителя 20 масс.% являются диэлектриками [3]). Оценка уровня теплопроводности пленок по закону Видемана-Франца приводит к значениям порядка 10-5 Вт/м·К, что свидетельствует о пренебрежимом вкладе электронов в теплопроводность разработанных материалов. Также стоит отметить незначительную разницу между материалами, полученными методами холодного и горячего прессования.

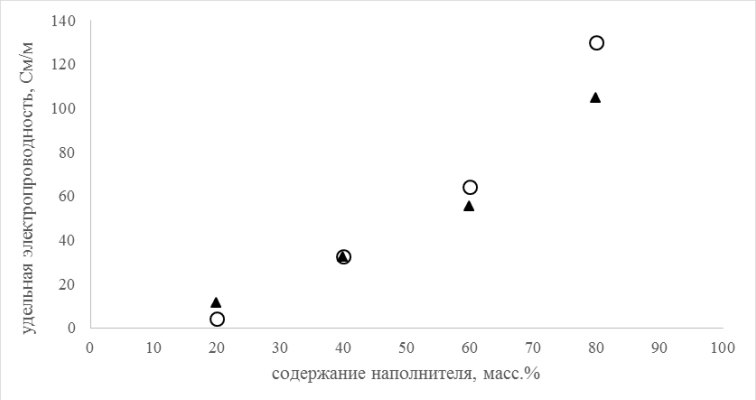


Рис. 1 - Зависимость удельной электропроводности графитофторопластовых материалов от содержания наполнителя (○ – горячее прессование, ▲ – холодное прессование)

На рис.2 приведены зависимости теплопроводности композиционных материалов на основе фторопласта от содержания и природы наполнителя вдоль направления ориентации частиц, а также анизотропии теплопроводности. Видно, что теплопроводность в целом плавно растет с ростом содержания наполнителя с небольшим плато в районе 50 масс.%, что может отвечать оптимальной укладке частиц наполнителя и подтверждается максимальной анизотропией теплопроводности в материале, содержащем 40 масс.% наполнителя. Теплопроводность исследованных материалов на основе нитрида бора и карбида кремния не может быть полностью объяснена более низкими собственными коэффициентами теплопроводности частиц и, скорее всего, обусловлена особенностями взаимодействия на поверхности наполнитель-связующее (поверхность графита отличается заметно большей гидрофобностью). Вместе с тем, для ряда областей применения требуются материалы, обладающие высокими диэлектрическими свойствами, что делает дальнейшее совершенствование композиций нитрид бора-фторопласт перспективным.

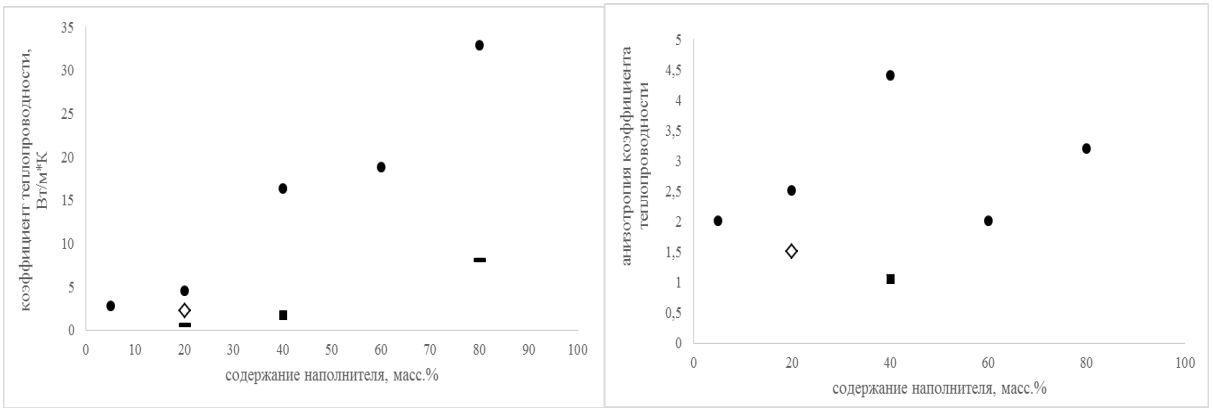


Рис. 2 - Зависимость коэффициента теплопроводности (максимального, слева) и анизотропии коэффициента теплопроводности (справа) графитофторопластовых материалов от природы и содержания наполнителя (● – графит, ◊ - нитрид бора, ■ – карбид кремния, ▬ - промышленный графитофторопласт)

Полученные данные по коэффициентам теплопроводности отвечают сформулированным выше требованиям к материалам для теплоотвода в электронике. В дальнейшем планируется получение композиций фторопласт-гексагональный нитрид бора с повышенной теплопроводностью за счет изменения условий смешения, в т.ч. применения добавок ПАВ.

Список литературы:

1. Prasher R. Thermal interface materials: historical perspective, status, and future directions // Proc. IEEE. – 2006. – Т.94. - №. 8 – С.1571–1586.
2. Song W.L., Wang W., Veca L.M., et al. Polymer/carbon nanocomposites for enhanced thermal transport properties–carbon nanotubes versus grapheme sheets as nanoscale fillers // J. Mater. Chem. - 2012 – Т. 22 – С. 17133.
3. Соседов, В.П. (ред.) Свойства конструкционных материалов на основе углерода. Справочник. М.: Металлургия, 1975 г., 336 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВВЕДЕНИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ПОЛИЛАКТИДА МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ 180 КДА

Данилова Е.А.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской Академии наук, e-mail: d.elena.aleksandrovna@yandex.ru

В настоящее время существуют заболевания, связанные с образованием тромбов и их последующим негативным воздействиям на организм человека. Для решения данной проблемы были

созданы специальные медицинские изделия – кава-фильтры, которые являются ловушкой для оторвавшейся тромбатической массы. Кава-фильтры изготавливается из различных материалов, но самым перспективным и целесообразным материалом для их изготовления является биосовместимый безникелевый сплав Ti-Nb-Ta-Zr, который обладает сверхэластичностью, низким модулем Юнга, схожим с модулем Юнга организменных тканей. Однако, несмотря на эти достоинства, имплантирую его в организм, есть вероятность возникновения воспалительной реакции и повторного сужения протоков - рестеноза.

Одним из возможных путей решения данной проблемы является создание биодеградируемого полимерного покрытия, которое являлось бы носителем лекарственного препарата, оказывающего воздействие непосредственно в зоне имплантации.

Биосовместимый биоразлагаемый медицинский полимер полилактид может выступить в роли матрицы для введения в него лекарственного препарата для обеспечения локального контролируемого воздействия. При этом механические свойства полимерного покрытия должны соответствовать свойствам материала основы. Поэтому целью данной работы является исследование влияния введения лекарственных препаратов на механические свойства пленок полилактида молекулярной массы 180 кДа.

Для изготовления полимерных пленок с лекарственным агентом использовали Поли–D,L–лактид (ООО “МЕДИН-Н, Россия) с молекулярной массой полимера 180 кДа. В качестве лекарственного агента использовался гепарин.

Полилактид объемом 2 г растворяли в хлороформе при температуре 80^0 С. Полученные растворы, не меняя температуры, в течение 1 часа интенсивно перемешивали. В полученный гомогенный раствор замешивали лекарственный препарат в количестве, необходимом для получения 1, 2 или 3 % растворов, при температуре раствора 30 °С. Полученный раствор разливался по формам-поддонам. Разлитый полимер сушили в течение 48 часов при температуре 37^0 С. По окончанию сушки, полученные полимерные пленки с лекарственным средством снимались с форм-поддонов.

В результате исследования механических свойств полученных пленок было установлено, что с увеличение концентрации лекарства в полимере уменьшается предел прочности, относительное удлинение и увеличивается толщина полученных полимерных покрытий.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении экспериментов и обсуждения полученных результатов к.т.н. М.А. Севостьянову и Баикину А.С.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России (идентификатор субсидии RFMEFI60417X0196).

Список литературы:

1. Nasakina E.O., Sevost'yanov M.A., Gol'dberg M.A., Demin K.Y., Baikin A.S., Goncharenko B.A., Cherkasov V.A., Kolmakov A.G., Zabolotnyi V.T. Long-term corrosion tests of nanostructural nitinol of (55.91 wt % Ni, 44.03 wt % Ti) composition under static conditions: composition and structure before and after corrosion // Inorganic Materials: Applied Research. 2015. Т. 6. № 1. С. 53-58.

2. Тимченко Т.В., Щербакова Л.И., Компанцев В.А. Поли-D,L-лактид-ко-гликолид: методы получения, свойства и использование для разработки лекарственных препаратов со средствами микро- и нанодоставки // Современные проблемы науки и образования. 2015. №4. С.559 – 570

3. Севостьянов М.А., Баикин А.С., Насакина Е.О., Сергиенко К.В., Леонов А.В., Каплан М.А., Конушкин С.В., Хватов А.В., Тертышная Ю.В., Колмаков А.Г. Кинетика высвобождения антибиотика линкомицин из биодеградируемых биополимерных мембран на основе полилактида в водных растворах // Успехи современного естествознания. 2016. № 5. С. 43-46.

4. ГОСТ Р ИСО 10993-15-2009 Изделия медицинские. Оценка биологического действия медицинских изделий. Часть 15. Идентификация и количественное определение продуктов деградации изделий из металлов и сплавов.- М. Стандартинформ, 2010.- 16 с.

5. Севостьянов М.А., Насакина Е.О., Баикин А.С., Леонов А.В., Сергиенко К.В., Каплан М.А., Конушкин С.В., Колмаков А.Г. Кинетика высвобождения в водных растворах антибиотика линкомицина из биодеградируемых биополимерных мембран медицинского применения на основе хитозана высокой плотности // Успехи современного естествознания. 2016. № 12-2. С. 286-291.

6. X.M. Liu, S.L. Wu, Y.L. Chan, Paul K. Chu, C.Y. Chung, C.L. Chu, K.W.K. Yeung, W.W. Lu, K.M.C. Cheung, K.D.K. Luk, Surface characteristics, biocompatibility, and mechanical properties of nickel-titanium plasma-implanted with nitrogen at different implantation voltages, J Biomed Mater Res 82A (2007) 469–478.

МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА САМОАРМИРОВАННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СВМПЭ

Жеребцов Д.Д.
Россия, НИТУ «МИСиС», Dmitry_Zherebtsov@bk.ru

Свойства сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) зависят от его молекулярного и надмолекулярного строения. Изотропный СВМПЭ является аморфнокристаллическим полимером со степенью кристаличностью 56 %, и состоит из кристаллов на складчатых цепях (ламеллярные кристаллы) и аморфных, проходных частей молекулярной цепи. Предел прочности изотропного СВМПЭ равен 25 МПа, модуль упругости равен 750 МПа. Существуют методы создания волокон СВМПЭ, в которых молекулярные цепочки ориентированы вдоль оси направления волокон. При этом молекулы СВМПЭ образуют кристаллы на вытянутых цепях, а степень кристалличности может достигать 99%. Механические свойства таких волокон значительно выше, чем у изотропного СВМПЭ.

Модуль упругости таких волокон равен 120 ГПа, а предел прочности составляет 4 ГПа.

Учитывая низкую плотность таких волокон ($\approx$ 0.97 г/см^3), такие волокна являются одним из материалов с самой высокой удельной прочностью. Однако, волокна СВМПЭ сложно использовать в объёмных, композиционных материалах так как они обладают химической инертностью по отношению к большинству материалов. Решением данной проблемы может являться концепция самоармированного композиционного материала (СКМ), где матрица и армирующий элемент являются одним и тем же материалом.

В данной работе была реализована концепция получения объемных образцов СКМ на основе волокон СВМПЭ методом горячего прессования. Суть метода заключается в нагреве исходных волокон при температурах, близких к температуре плавления, при высоком давлении. В ходе нагрева происходит частичное поверхностное плавление исходных волокон. Эта расплавленная часть, имеющая уже изотропную структуру, после охлаждения образовывает матрицу СКМ. Использование высокого давления при горячем прессовании позволяет повысить температуру плавления волокон и позволяет избежать процессов релаксации, которые приводят к снижению механических свойств.

Самоё наукоёмкое применение СВМПЭ является его использование в качестве материала вкладыша эндопротеза, где одними из важнейших свойств являются трибологические свойства и механические свойства на сжатие. Исходя из этого, были проведены трибологические испытания и механические испытания на сжатия объёмных СКМ на основе СВМПЭ.

Проведенные испытания на сжатия показали, что модуль упругости образцов (рисунок 1а), полученных при давлении 25 МПа, возрастал с 6,05 до 7,02 ГПа, соответственно. Для образцов, полученных при давлении 50 МПа, также наблюдалось повышение с 5,89 ГПа до 6,40 ГПа, соответственно. Аналогичное поведение наблюдается и для значений предела прочности СКМ (рисунок 1б). Прочность образцов, полученных при давлении 25 МПа и температурах 150 °С, 155 °С и 160 °С, составляет 31,8 МПа, 34,8 МПа и 37,5 МПа, соответственно, а при более высоком давлении (50 МПа) - 29,8 МПа, 32,5 МПа и 36,4 МПа, соответственно. Увеличение модуля упругости и предела прочности с ростом температуры прессования при одинаковых значениях давления прессования обусловлено образованием большего количества матричной фазы, что позволяет более равномерно распределить прикладываемую нагрузку по объёму композиционного материала. Так как при испытаниях на сжатие разрушение происходило, главным образом, за счет разрушения матричной фазы, меньшая ее доля в композитах приводит к снижению свойств. В связи с этим, увеличение давления прессования при одинаковой температуре термопрессования сопровождалось уменьшением предела прочности и модуля упругости образцов в результате образования меньшего количества матричной фазы.

Были проведены сравнительные исследования трибологических характеристик полученных СКМ и СВМПЭ с изотропной структурой (рисунок 2). Исследования проводились в режиме сухого трения путем возвратно-поступательного движения контртела (стальной палец диаметром 5,5 мм) по поверхности образца. Нормальная нагрузка на контакте варьировалась от 10 до 100 Н, скорость перемещения составляла 10 мм/с; длительность испытаний составила 10000 циклов. На рисунке 18 представлены типичные зависимости коэффициента трения и износа изотропного СВМПЭ и СКМ, полученных при различных режимах термопрессования. Полученные самоармированные композиты демонстрируют заметно более низкий коэффициент трения и износ по сравнению с изотропным СВМПЭ. Было обнаружено, что коэффициент трения самоармированных композиционных материалов

более стабилен во времени. Износ при трении увеличивается с увеличением времени испытаний. Необходимо отметить, что наибольшая интенсивность изнашивания исследуемых материалов приходится на стадию приработки, после чего происходит существенное снижение износа, что подтверждается уменьшением угла наклона кривых износа.

Таким образом, был предложен подход, который позволяет изготавливать объёмный композиционный материал из волокон СВМПЭ без использования дополнительного матричного материала. Горячее прессование, в качестве предложенного метода изготовления СКМ, позволяет варьировать соотношение матричной фазы и, следовательно, свойств СКМ. Образование недостаточного количества матрицы не позволяет сформировать прочную поверхность раздела, поскольку расплавлено очень небольшое количество волокон, и, следовательно, добиться высоких механических свойств. Механические и трибологические свойства исследуемого материала выше, чем изотропного СВМПЭ.

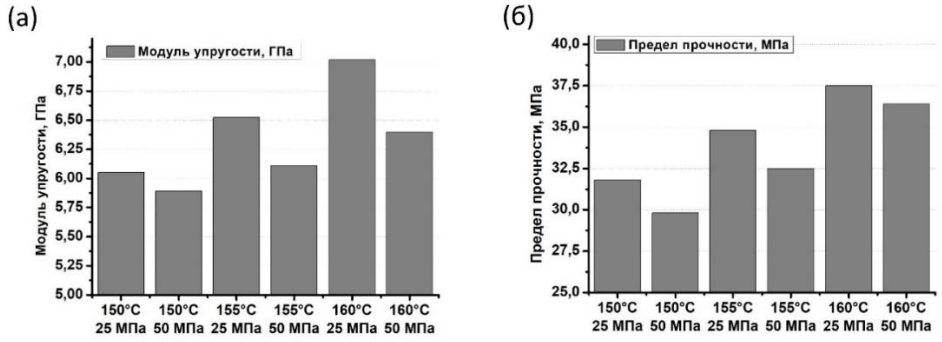


Рис.1 – Модуль упругости (а) и предел прочности (б) самоармированных композиционны материалов на основе волокон СВМПЭ, полученных при различных давлениях и температурах

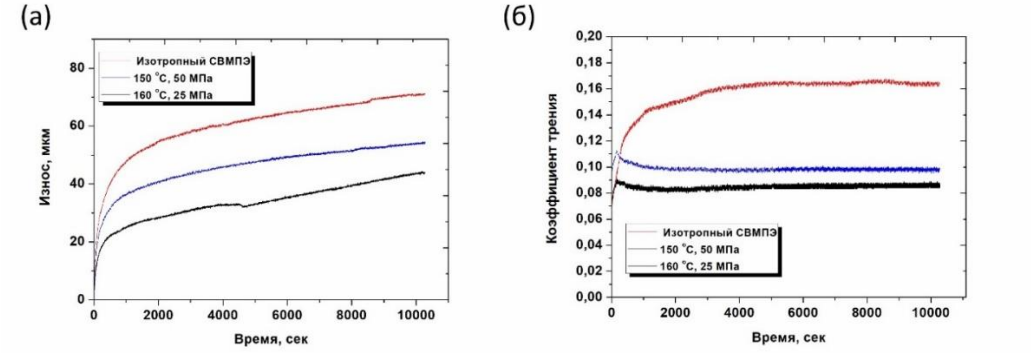


Рис.2 – Износ (а) и Коэффициент трения (б) изотропного СВМПЭ и самоармированных композиционны материалов на основе волокон СВМПЭ, полученных при различных давлениях и температуре

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-73-00211, «Особенности создания гибридных структур на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена»).

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВВЕДЕНИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ПОЛИЛАКТИДА МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ 45 КДА

Колмакова А.А.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, akolmakova@imet.ac.ru

На сегодня большинство тяжелых заболеваний связано с непроходимостью, закупоркой участков транспортных систем человеческого организма, в процессе лечения используют медицинские изделия

типа «стент», «кава-фильтр» и др. В качестве материала для них применяют металлы. Однако голометалические изделия вызывают ряд осложнений, вплоть до развития повторных ТЭЛА и новых онкологических процессов[1-3].

Для улучшения биосовместимости и снижения процента осложнений применяют биомедицинские полимерные покрытия[4-6].

Дополнительно, для эффективности лечения в полимерную матрицу было решено добавить лекарства, что обеспечит контролируемую локальную доставку лекарственного агента.

Целью данной работы являлось исследование влияния введения лекарственных препаратов на механические свойства пленок полилактида молекулярной массы 45 кДа.

Материалом для исследований служили модельные покрытия из очищенного полилактида с лекарством. Полилактид является биоразлагаемым и биосовместимым полимером, относящимся к классу алифатических сложных полиэфиров, мономерам 2-гидроксипропановая кислота. Биодеградация полилактида происходит в несколько стадий: гидролитический распад макромолекул; мономеры и олигомеры перерабатываются в биогенные органические соединения: кислоты, спирты и другие; они в свою очередь превращаются в углекислый газ и воду. В качестве лекарства были выбраны: гепарин, стрептокиназа и пуролаза.

Гепарин - антикоагулянт прямого действия, относится к группе среднемолекулярных *гепаринов*, замедляет образование фибрина.

Стрептокиназа — металлсодержащий фермент, выделяемый β-гемолитическим стрептококком, используемый в качестве дешёвого и широкодоступного вещества для тромболитической терапии. Принадлежит к группе фибринолитических ферментов. Переводит неактивный плазминоген в его активную форму — плазмин.

Пуролаза - тромболитик. Рекомбинантный фибрин-специфичный активатор плазминогена урокиназного типа. Благодаря своей регуляторной части специфически взаимодействует с фибрин-связанным плазминогеном и катализирует превращение плазминогена в плазмин — протеазу, способную лизировать фибриновые сгустки (тромбы)

Экспериментально была выявлена зависимость уменьшения предела прочности и пластичности, и увеличения толщины плёнки при увеличении концентрации лекарства (гепарина) в полимере полилактида (ПЛА). По сравнению с плёнкой без лекарственного средства, пластичность понизилась. Также в зависимости от концентрации лекарства наблюдалось понижение прочностных характеристик. Это вызвано скоагулированием частиц, в связи с чем появляются хрупкие зоны. ПЛА 45кДа без лекарства, предел прочности которого составлял 35,63 МПа, показал уменьшение прочности, при добавлении 1%, 2% и 3% гепарина, составило до 17,9 МПа, 15,03 МПа, 13,75 МПа, снижение наблюдалось на 49,76%, 57,81%, 61,4% соответственно.

При увеличении концентрации стрептокиназы и пуролазы в полилактиде также можно наблюдать снижение пластичности, и рост толщины плёнки. Предел прочности также понижался.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России (идентификатор субсидии RFMEFI60417X0196).

Список литература:

1. Комарницкая М. И., Сажнов Д.Н. Оценка венозных тромбоэмболических осложнений у пациентов с имплантированными кава-фильтрами // КГМУ. 2017. №1. С. 6-10.

2. Nasakina E.O., Sevost'yanov M.A., Gol'dberg M.A., Demin K.Y., Baikin A.S., Goncharenko B.A., Cherkasov V.A., Kolmakov A.G., Zabolotnyi V.T. Long-term corrosion tests of nanostructural nitinol of (55.91 wt % Ni, 44.03 wt % Ti) composition under static conditions: composition and structure before and after corrosion // Inorganic Materials: Applied Research. 2015. Т. 6. № 1. С. 53-58.

3. Шарафеев А.З., Глущенко Л.В. Современные подходы к имплантации кава-фильтров при угрозе тромбоэмболии легочных артерий // ГБОУ ДПО. 2016. Т.24. №2. С.177-183.

4. Севостьянов М.А., Насакина Е.О., Баикин А.С., Леонов А.В., Сергиенко К.В., Каплан М.А., Конушкин С.В., Колмаков А.Г. Кинетика высвобождения в водных растворах антибиотика линкомицина из биодеградируемых биополимерных мембран медицинского применения на основе хитозана высокой плотности // Успехи современного естествознания. 2016. № 12-2. С. 286-291.

5. Марчук М. С., Мутылина И. Н. Биосовместимые материалы, применяемые для изготовления стентов (обзор) // Вологдинские чтения, 2010. С. 67-69

6. Севостьянов М.А., Баикин А.С., Насакина Е.О., Сергиенко К.В., Леонов А.В., Каплан М.А., Конушкин С.В., Хватов А.В., Тертышная Ю.В., Колмаков А.Г. Кинетика высвобождения антибиотика линкомицин из биодеградируемых биополимерных мембран на основе полилактида в водных растворах // Успехи современного естествознания. 2016. № 5. С. 43-46.
7. Рыбакова У. С., Ивасев С. С., Раводина Д. В. Технологии создания биосовместимых покрытий на импланты// Решетневские чтения, 2016. С. 341-324

ПОВЫШЕНИЕ АДГЕЗИОННОЙ ПРОЧНОСТИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИАМИДНЫХ ВОЛОКОН

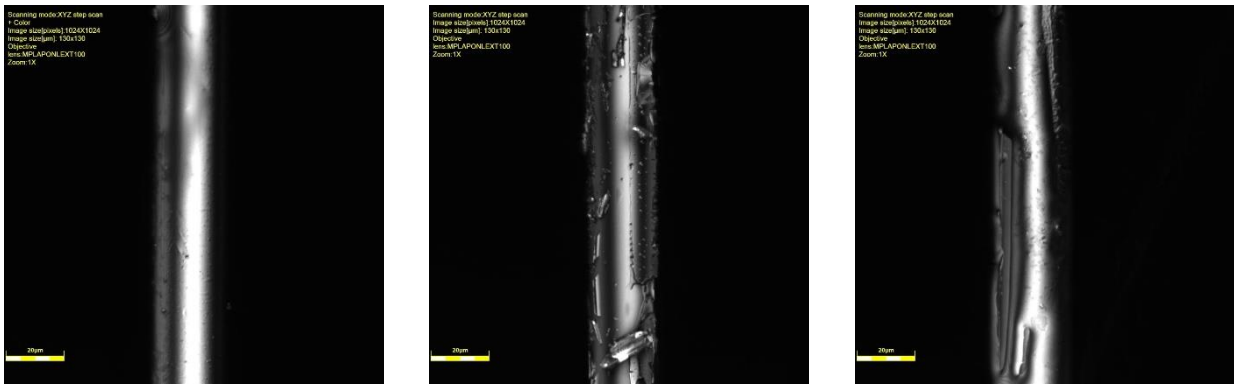
Тимошина Ю.А.
Россия, ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», ybuki@mail.ru

Актуальным направлением по улучшению эксплуатационных характеристик полимерных композиционных материалов (ПКМ) является повышение силы связи волокнистого компонента и полимерной матрицы. Это может быть достигнуто применением адгезивов с реакционноспособными функциональными группами. В этом случае адгезионная связь обеспечивается смачиванием адгезивом волокнистого наполнителя и образованием межмолекулярного взаимодействия между волокнистым наполнителем, реакционноспособными группами адгезива и полимерной матрицей. Выбор адгезива осуществляется исходя из его функциональности к материалу волокнистого наполнителя и полимера матрицы. Для повышения адгезионной связи компонентов в КМ используют различные методы предварительной обработки субстрата с целью активации его поверхности. Одним из перспективных методов повышения адгезионных свойств синтетических волокнистых материалов является их обработка неравновесной низкотемпературной плазмой (ННТП) [1].

В работе исследована возможность применения ННТП в процессах модификации полиамидных волокон модифицированными аминосмолами [2] для повышения адгезии между компонентами в ПКМ. Оценку результатов модификации полиамидных волокон аминосмолой с применением предварительной ННТП обработки волокон проводили по значению нормированной величины разрушающей нагрузки микрокомпозита.

При ННТП модификации ПА волокон варьировали следующие параметры их обработки: мощность разряда Wp = 0,4–2,2 кВт; время обработки t = 60–600 с; давление в рабочей камере P = 10–30 Па; расход плазмообразующего газа G = 0,01–0,04 г/с; плазмообразующий газ – воздух. Пропитку волокнистого наполнителя осуществляли пропусканием через ванну с 20 % раствором модифицированной аминосмолы.

Результаты микроскопии полученных образцов представлены на рис. 1.



а Б в

Рис. 1. – КЛСМ-изображения поверхности ПА волокон: а – исходный образец; б – образец, модифицированный аминосмолой без предварительной ННТП обработки; в – образец, модифицированный аминосмолой с предварительной ННТП обработкой

По полученным микроснимкам можно сделать вывод, что без предварительной ННТП обработки адгезив на поверхности полиамидных волокон распределяется неравномерно, что связано с недостаточной степенью смачивания поверхности синтетических волокон. Для

плазмомодифицированного волокна наблюдается практически сплошное покрытие поверхности аминосмолой.

Полученные результаты механических испытаний ПКМ свидетельствуют о том, что наименьшую адгезионную прочность имеет образец, модифицированный аминосмолой без предварительной ННТП обработки, для которого нормированная величина разрушающей нагрузки микрокомпозита составляет 35 Н/мм. Для образца, прошедшего предварительную ННТП обработку, значение нормированной величины разрушающей нагрузки, составляет 66 Н/мм, что в 1,9 раза больше значения для не плазмомодифицированного образца. Предварительная ННТП обработка волокон перед нанесением аминосмолы приводит к повышению адгезионной прочности КМ. В данном случае функция ННТП состоит в очистке поверхности волокон и активации за счет окисления их поверхностных слоев в плазмообразующей среде воздуха. Это позволяет повысить физико-химическое взаимодействие и адгезию между компонентами системы волокно-адгезив-связующее.

Список литературы:

1. Тимошина, Ю.А. Модификация текстильных материалов наночастицами с применением высокочастотной плазмы пониженного давления / Ю.А. Тимошина, А.В. Трофимов, И.С. Мифтахов, Э.Ф. Вознесенский // Российские нанотехнологии. – 2018. – Т. 13, № 11-12. – С. 8-11.

2. Латфуллин И.И. Разработка наполняющих и додубливающих реагентов на основе модифицированных аминосмол для производства кож с улучшенными эксплуатационными характеристиками: дис. канд.техн.наук. – Казань, 2015. – 165 с.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭФИРСУЛЬФОНА, АРМИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫМИ ВОЛОКНАМИ

Торохов В.Г.

Россия, Москва, НИТУ «МИСИС», vgtorohov@gmail.com

Одной из основных тенденций в современном машиностроении является переработка материалов и повторное использование различных инженерных изделий с целью удешевления производства. С другой стороны, композиционные материалы, армированные углеродными волокнами (углепластики), являются крайне востребованным типом материалов в авиа- и автомобилестроении, благодаря своей высокой прочности и малому весу. Однако углепластики на основе термореактивных матриц, занимающие доминирующее положение на современном рынке композитов, не удовлетворяют подобным тенденциям. Переработка детали из такого композита является невозможной, так как она приведет к разложению матрицы. Это связано с тем, что при отверждении термореактивного полимера происходит реакция пространственной сшивки молекул. При термическом воздействии образовавшиеся жесткие химические связи могут лишь необратимо разрушаться, приводя таким образом к деградации структуры полимера. Кроме того, в связи с особенностями производства углепластиков данного типа, становится невозможным хранение предварительно пропитанных смолой заготовок (препрегов) при комнатной температуре. Вследствие недостатков данного класса композиционных материалов, армированных углеродными волокнами, необходимо искать эффективную альтернативу, не уступающую своими показателями.

Решением может выступать использование термопластичных полимеров в качестве матричных материалов. Так как межмолекулярные взаимодействия в термопластичных полимерах не являются химическими, данные полимеры могут менять свое состояние множество раз, следовательно, разработка композитов с матрицей из термопластов позволит эффективно справиться со всеми проблемами термореактивных матриц.

В данной работе в качестве матрицы мы выбрали полиэфирсульфон (ПЭС), так как данный термопластичный полимер имеет широкий диапазон эффективной температуры использования (от -100 °С до 200 °С) и хорошие механические характеристики. Для пропитывания углеродных волокон (УВ) полиэфирсульфон растворялся в N-метилпирролидоне в массовой концентрации 20%. Затем УВ пропитывались в различных массовых пропорциях для выявления оптимального массового отношения волокна к полимеру. Пропитанное раствором волокно высушивалось, а затем подвергалось формовке при температуре 350 °С и давлении 10 МПа.

С целью улучшения взаимодействия матрицы с волокном и, как следствие, механических свойств композиционного материала УВ подвергались термическому окислению в муфельной печи при различных температурах и одинаковом времени выдержки.

Для изучения механических свойств композиционных материалов были проведены испытания на изгиб на универсальной испытательной машине. По результатам испытаний было показано улучшение прочности композитов с предварительно окисленными волокнами до 953 МПа по сравнению с 644 МПа для образцов без предварительной поверхностной модификации УВ. Модуль Юнга составил 58 ГПа, в то время как для образцов с необработанным УВ он составлял 50 ГПа.

Были проведены исследования методом СЭМ поверхности разлома испытанных на изгиб образцов. Было выявлено, что смачиваемость волокна полимером значительно возрастает после термического окисления поверхности, что объясняет улучшение механических свойств материала. С помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии было показано изменение элементного состава поверхности и образование новых функциональных групп на поверхности волокон.

В результате научной работы был предложен метод получения композиционных материалов на основе полиэфирсульфона, армированных углеродными волокнами. Изучен метод поверхностной модификации углеродных волокон и его влияние на механические характеристики материала. Было показано, что термическое окисление углеродного волокна позволяет улучшить свойства композитов до уровня современных аналогов на основе термореактивных матриц, сохранив при этом преимущества термопластичных.

Выражаю благодарность научному руководителю работы к.т.н. Чукову Д.И.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ Проект №18-19-00744 («Управляемое формирование адгезионных связей на поверхностях раздела для оптимизации функциональных характеристик композитов на основе инженерных термопластов»)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПРОПИТКИ ОБРАЗЦОВ, ИЗГОТОВЛЕННЫХ МЕТОДОМ 3D-ПЕЧАТИ, КОМПАУНДОМ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ

Филиппова А.В.

Россия, Московский Государственный Технический Университет им. Н.Э. Баумана, nastyahih280898@gmail.com

При выборе материала для изготовления различных деталей учитывают как его механические, так и физические свойства. Одним из важных физических свойств материала для многих применений является его плотность. С точки зрения данной характеристики преимущество по сравнению с металлами и сплавами получают различные полимерные материалы. Кроме того, полимеры обладают высокой технологичностью и перерабатываются многими методами, в частности, методами 3D-печати [1, 2]. Благодаря низкому удельному весу и возможности применения аддитивных технологий, детали из полимеров перспективны для использования в таких отраслях промышленности, как авиастроение, ракетостроение и для изготовления деталей сельскохозяйственных машин, для которых снижение массы важно в целях уменьшения оказываемого на обрабатываемую почву давления [3]. Однако, по своим прочностным характеристикам полимерные детали заметно уступают металлическим, особенно изготовленные методом 3D-печати. Одним из возможных методов повышения прочности таких деталей может служить вакуумная пропитка в полимерном компаунде (рис. 1).

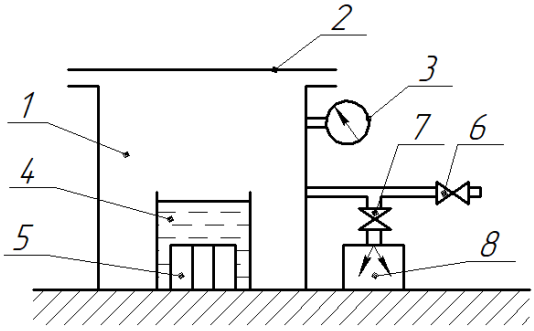


Рис. 1.- Схема вакуумной пропитки деталей в полимерных компаундах:

1 – вакуумная камера; 2 – прозрачная крышка; 3 – манометр; 4 – полимерный компаунд; 5 – пропитываемая деталь; 6 – клапан выпускной; 7 – клапан запорный; 8 – вакуумный насос.

В данной работе процесс пропитки изучался на примере образцов цилиндрической формы, изготовленных на 3D-принтере Picaso Designer X Pro из полилактида (PLA-пластик). Образцы были выполнены с внутренними перекрытиями в виде сетки с различной частотой, соответствующей внутреннему заполнению объема образца материалом на 20, 33 и 50 %. Так же половина образцов имела утолщённую стенку для того, чтобы выявить возможное влияние данного фактора на процесс пропитки. В качестве пропитывающего компаунда была выбрана эпоксидная смола марки ЭДП.

Распечатанные образцы помещались в специальную ёмкость, далее заливались подготовленным и смешанным в необходимых пропорциях компаундом, после чего помещались в вакуумную камеру для непосредственной пропитки. Время затвердевания компаунда на основе эпоксидной смолы после смешивания с отвердителем составляет от 30 до 60 минут, в течении которого и следует производить процесс пропитки. Пропитывание образцов длилось около 20 минут. После все образцы были извлечены из вакуумной камеры и оставлены на открытом воздухе до полного затвердевания компаунда.

Затвердевшие образцы были разрезаны в нескольких плоскостях для изучения качества пропитки. Было выявлено, что внутренняя геометрия образцов и наличие утолщенной стенки не повлияло на качество пропитки, все образцы пропитались примерно одинаково, и их пропитываемость была оценена как отличная. Однако внутри некоторых образцов были выявлены характерные поры (рис. 2), находящиеся в верхней части цилиндров. Присутствие данных пор, вероятнее всего, связано с тем, что времени, отведённого на процесс пропитки, было недостаточно для того, чтобы весь воздух успел выйти из объема пропитываемых образцов, в связи с чем рекомендуется увеличить продолжительность пропитки в следующих экспериментах.

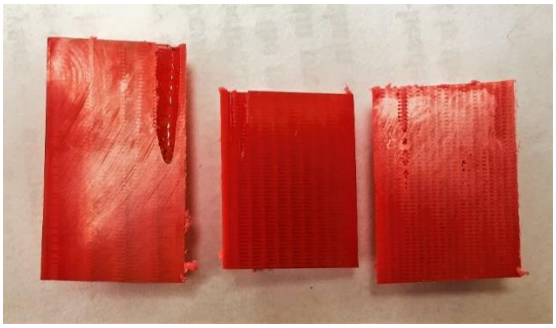


Рис.2. - Примеры характерных пор, полученных в некоторых образцах.

Автор выражает благодарность научному руководителю, заведующему лабораторией перспективных материалов ФГБНУ ФНАЦ ВИМ, Лопатиной Юлии Александровне.

Список литературы:

1. Литунов С.Н., Слободенюк В.С., Мельников Д.В. Обзор и анализ аддитивных технологий. Часть 1 // Омский научный вестник. 2016. №1(145). С 12-17.
2. Литунов С.Н., Слободенюк В.С., Мельников Д.В., Федянин В.В., Кощеева Н.С. Обзор и анализ аддитивных технологий. Часть 2 // Омский научный вестник. 2016. №5(149). С 20-24.
3. Федоренко В.Ф., Голубев И.Г. Перспективы применения аддитивных технологий при производстве и техническом сервисе сельскохозяйственной техники: науч. аналит. Обзор. / М.: ФГБНУ «Росинформагротех», 2018. 140 с.

ФОРМИРОВАНИЕ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ НАНОКОМПОНЕНТОВ ПРИ ШАРИКОВОЙ ОБКАТКЕ

Цебрук И.С.

Россия, Черноголовка, ИФТТ РАН, cebruk@issp.ac.ru

В исследованиях и практических применениях систем органика – неорганика основное внимание уделяется композициям из неорганических нано- и микро-частиц, внедренных в полимерную матрицу.

С другой стороны, большой интерес представляют «инвертированные» композиции из полимерных молекул, внедренных в матрицы металлов, полупроводников или диэлектриков. Их формирование встречает серьезные трудности в связи с тем, что внедрение такого рода производится обычно при заметно повышенных температурах, когда все полимеры распадаются. Но этим приемам внедрения есть альтернатива, основанная на методике шариковой обкатки. В наших предшествующих работах [1-3] было показано, что практический диапазон метода шариковой обкатки значительно расширяется за счет применения его для механического упрочнения и повышения антикоррозионной стойкости металлических деталей различного назначения. В последнее время мы обнаружили несколько новых особенностей процессов локального деформирования приповерхностных слоев при шариковой обкатке кристаллов. Если на шарик, обкатывающий поверхность твердого тела, тем или иным способом подавать конденсированное инородное вещество, оно внедряется в приповерхностную область со скоростью, которая на несколько порядков превосходит динамику обычного диффузионного легирования. Глубина проникновения легирующих веществ при обкатке в течение нескольких десятков минут достигает десятков и даже сотен микрон, в то время как характерные глубины термодиффузии не превышают нескольких микрон даже при значительно больших временах обработки. В недавних экспериментах с шариковой обкаткой оптически прозрачных кристаллов, позволяющих непосредственно наблюдать *in situ* процесс массопереноса инородных веществ с поверхности в глубинные области твердых тел, выявились новые особенности приповерхностного локального деформирования, существенно расширяющие возможные механизмы ускоренного легирования. Например, при шариковой обкатке щелочно-галоидных монокристаллов хлористого калия и иодистого цезия с доставкой к шарику водной суспензии с нано- и микро-частицами углерода (в виде черной туши) или зеленой массы растертых листьев растений траектории наблюдаемого с помощью оптического микроскопа массопереноса не соответствовали направлениям обычного пластического деформирования, определяемым плоскостями скольжения дислокаций. Оптимальная ориентация дислокационного скольжения – под 45º к поверхности кристалла, на которую воздействует обкатывающий шарик. Полосы скольжения такой ориентации в исследуемых образцах действительно наблюдались с помощью поляризационно-оптического микроскопа. Но пространственная картина внедрения и углеродных частиц, и зеленой массы существенно отличалась от картины полос скольжения. В большинстве случаев аномально быстрое внедрение указанных инородных веществ происходило в виде узких каналов, ориентированных, как правило, перпендикулярно поверхности и имеющих поперечные размеры от нескольких микрон до нескольких десятков микрон, а проникающих в глубину кристалла на более чем сто микрон. А также наблюдались вхождения в виде вихревых нитей. Столь существенное отличие морфологии деформационного массопереноса при шариковой обкатке с участием инородных веществ позволяет предложить механизм, существенно отличающийся от традиционного механизма дислокационного скольжения. В его основе – возвратно-поступательное движение обкатывающего шарика по обрабатываемой поверхности. Благодаря ему в каждой точке приповерхностного слоя происходят синхронизированные с движениями шарика изменения и направления, и знака, и величины индуцированных шариком напряжений. Например, непосредственно на поверхности при приближении шарика к данной точке в ней создаются касательные к поверхности сжимающие усилия, и при удалении шарика от нее – наоборот, растягивающие. Растягивающие напряжения при достаточной их величине раскрывают в приповерхностном слое микро- и нано-трещины, а сжимающие, наоборот, трещины закрывают. Если на поверхности присутствует инородное вещество, некоторая его часть при раскрывании трещины попадет в нее. При обратном движении шарика, создающем напряжения, способствующие закрыванию трещины, попавшие внутрь ее инородные вещества будут способствовать концентрации создаваемых движением шарика напряжений к окрестности вершины трещины, но уже в виде растяжения. По этой причине стенки трещины у вершины разойдутся, обеспечивая продвижение трещины вглубь кристалла вместе с попавшими в нее инородными веществами. Обратное движение шарика опять раскроет трещину у внешней поверхности, что приведет к дополнительному захвату ею инородных веществ. Если инородное вещество тверже обрабатываемого материала, то его наночастицы будут создавать в вершине трещины повышенные растягивающие напряжения за счет того, что закрывающее трещину усилие со стороны шарика будет уравновешиваться растягивающим напряжением в вершине трещины, определяемым по правилу равенства моментов сил. Поэтому попадание в область вблизи вершины трещины твердой наночастицы индуцирует в вершине напряжение, коэффициент умножения которого будет порядка отношения длины трещины к размеру наночастицы. Если же инородное вещество ближе по свойствам

к жидкости, то растягивающие напряжения в вершине трещины будут увеличены по правилам гидростатики.

Таким образом, шариковая обкатка способствует внедрению и твердых, и жидких инородных веществ в твердые тела при комнатной температуре за короткие времена на глубины, многократно превышающие обычные диффузионные расстояния. Диапазон практических применений этого процесса весьма широк: полупроводниковая электроника, оптоэлектроника, биосенсорика химические технологии различных назначений и т.д. Принципиально важным является возможность внедрения в твердые тела полимерных органических молекул, что ранее составляло серьезные трудности из-за того, что обычное диффузионное внедрение производится при повышенных температурах, когда органические молекулы распадаются. Такие не существовавшие ранее композиты перспективны для формирования принципиально новых свойств материалов.

Автор выражает благодарность внс ИФТТ РАН Классену Н.В. за научное руководство работой.

Список литературы:

1. Н.В. Классен, М.М. Мышляев, Н.П. Кобелев и др., Материаловедение, 2013, № 11, с. 51-57
2. Н.В. Классен, А.А. Васин, К.Н. Полянин, Материаловедение, 2017, № 10, с. 7 – 14.
3. Н.В. Классен, М.М. Мышляев, Н.П. Кобелев и др., 2017, Перспективные материалы и технологии, том 2, глава 11, Витебск.