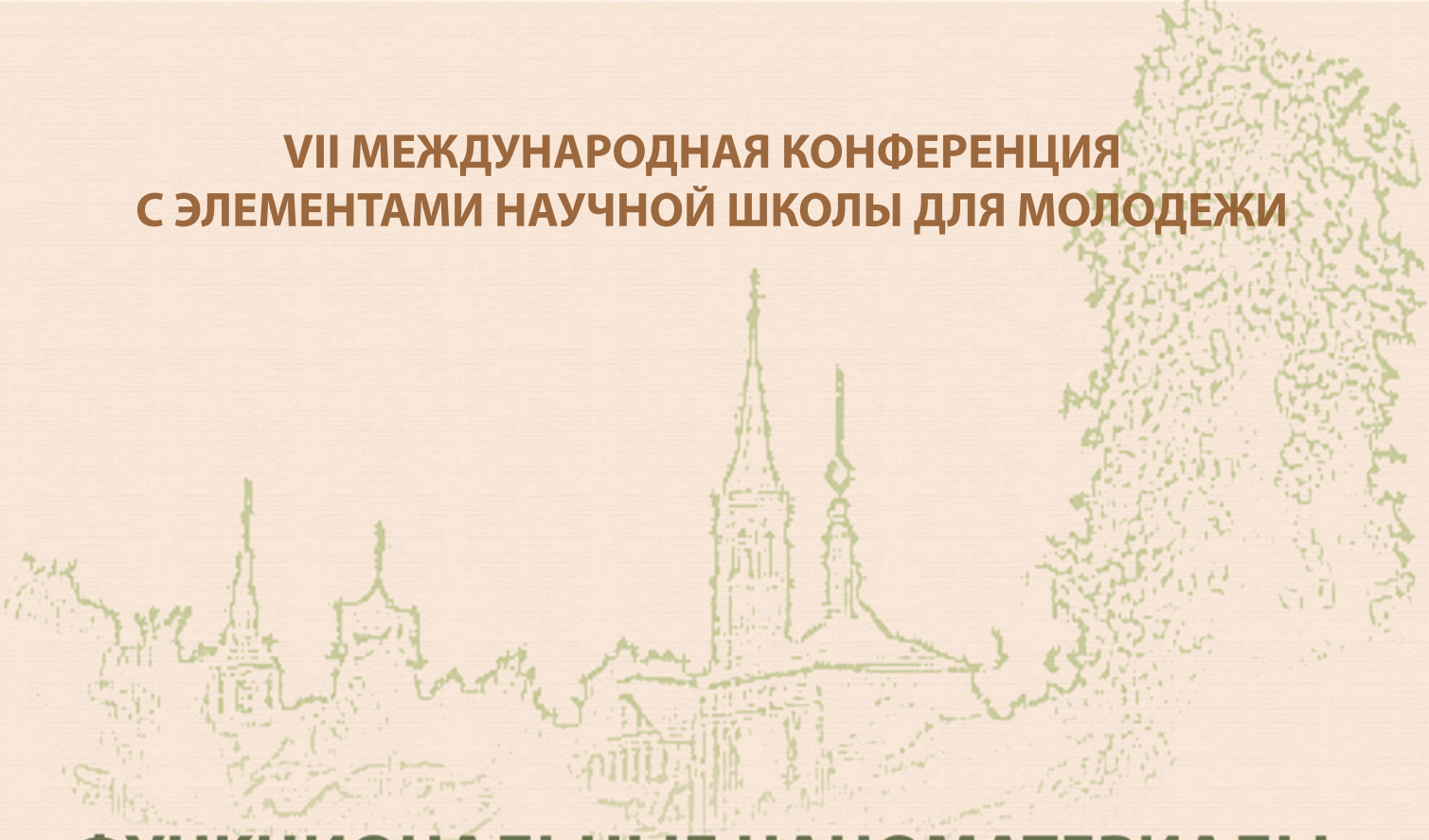
VII МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
С ЭЛЕМЕНТАМИ НАУЧНОЙ ШКОЛЫ ДЛЯ МОЛОДЕЖИ



# ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ И ВЫСОКОЧИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА

# СБОРНИК МАТЕРИАЛОВ

ФНМ

1 - 5 октября 2018
г. Суздаль

VII МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
С ЭЛЕМЕНТАМИ НАУЧНОЙ ШКОЛЫ ДЛЯ МОЛОДЕЖИ

# «ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ И ВЫСОКОЧИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА»

# СБОРНИК МАТЕРИАЛОВ КОНФЕРЕНЦИИ




1- 5 октября 2018, г. Суздаль

**УДК 539.21(063)**
**ББК 22.36я431+22.37я431+30.37я431**
**Ф94**

**Ф94 VII Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ И ВЫСОКОЧИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА». Суздаль. 1-5 октября 2018 г./ Сборник материалов. – М: ИМЕТ РАН, 2018, 514 с.**

**ISBN 978-5-4465-1969-9**

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

Конференция поддержана:

- РФФИ грант 18-08-20095\18-г
- РФФИ грант 18-38-10043\18-мол_г
- Advanced Corporation for Materials & Equipments (Китай)
- ООО «Лабораторные Решения» / Lab Solutions LLC

Материалы публикуются в авторской редакции.
Сборник материалов доступен на сайте *http://www.fnm.imetran.ru*

© ИМЕТ РАН 2018

ISBN 978-5-4465-1969-9



# ОРГАНИЗАТОРЫ И ПАРТНЕРЫ КОНФЕРЕНЦИИ

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ**

**РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК**

**ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИИ И НАУК О МАТЕРИАЛАХ РАН**

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

**АО «КОМПОЗИТ» (Г. КОРОЛЕВ)**

**ADVANCED CORPORATION FOR MATERIALS & EQUIPMENTS**

**ООО «ЛАБОРАТОРНЫЕ РЕШЕНИЯ» / LAB SOLUTIONS LLC**

**ООО «ТЕХМА» (Г. МОСКВА)**
**ОФИЦИАЛЬНЫЙ СЕРВИС-АГЕНТ КОНФЕРЕНЦИИ**

# ПРИ ПОДДЕРЖКЕ

**СОВЕТ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ ИМЕТ РАН**

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

# Дорогие коллеги!

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

Настоящая научная конференция преследует следующие цели:

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

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

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

Основным организатором конференции выступает ИМЕТ РАН совместно с ОАО «Композит». Среди организаторов и партнеров следует отметить Министерство науки и высшего образования, Российскую академию наук, Отделение химии и наук о материалах, Российский фонд фундаментальных исследований, Advanced Corporation for Materials and Equipment.

Конференция проводится каждые два года и стала одним из самых крупных и представительных международных научных форумов. Программа конференции посвящена результатам фундаментальных исследований и разработок широкого спектра неорганических наноматериалов функционального назначения – металлических, керамических, полимерных и композиционных, изучению их свойств, технологических основ создания, проблемам их анализа, аттестации, применения и инновационных технологий производства. Значительное внимание уделено размерно-структурному и примесному факторам. Все больше проявляется связь материаловедческих и конструкторских разработок.

На конференции представлены практически все регионы России. В конференции принимают участие представители Китая, Польши, Чехии, Белоруссии, Украины.

Состав и программа конференции отражают укрепление научных связей высшей школы, Академии наук, отраслевых научных центров.

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

Программа научной школы предусматривает молодежные сессии, на которых будут представлены устные и стендовые доклады, лекции ведущих специалистов из крупнейших научных центров России. Лучшие работы будут отмечены наградами и рекомендованы для публикации научных журналах по тематике конференции.

Желаю всем участникам конференции успешной работы – укрепления прежних и создания новых творческих контактов, генерации ярких идей и новых инновационных решений.

Уважаемые коллеги! Проведение настоящей конференции, как и прежней, стало традицией. Через каждые 2 года приблизительно в одно и тоже время мы собираемся, чтобы обменяться результатами, накопленным опытом экспериментальной работы, сформулировать новые задачи, наметить новые планы научного сотрудничества. Выражаю надежду, что и эта очередная конференция принесет каждому из вас пользу для дальнейшей работы, новые мысли и творческое вдохновение. Успеха каждому из вас.

*Председатель организационного комитета,*

*академик РАН Солнцев К.А.*

# ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ КОНФЕРЕНЦИИ

**ПРЕДСЕДАТЕЛЬ:** АКАДЕМИК РАН СОЛНЦЕВ К.А.

**СОПРЕДСЕДАТЕЛИ:** ЧЛ.-КОРР. РАН БУРХАНОВ Г.С.

Д.Т.Н. ТИМОФЕЕВ А.Н. – ЗАМ. ДИРЕКТОРА АО "КОМПОЗИТ"

## ЧЛЕНЫ ОРГАНИЗАЦИОННОГО КОМИТЕТА:

АКАДЕМИК РАН ИЕВЛЕВ В.М.
АКАДЕМИК РАН ЧУРБАНОВ М.Ф.
ЧЛ.-КОРР. РАН АЛЫМОВ М.И.
ЧЛ.-КОРР. РАН БАРИНОВ С.М.
ЧЛ.-КОРР. РАН КОЛМАКОВ А.Г.
ЧЛ.-КОРР. РАН КОМЛЕВ В.С.
ЧЛ.-КОРР. РАН ГУДИЛИН Е.А.
ЧЛ.-КОРР. РАН ЛУКАШИН А.В.
К.Э.Н. САРАЛИДЗЕ А. М. – *РЕКТОР ВЛГУ*
К.Т.Н. ИСАЕВ И.М. – *ПЕРВЫЙ ПРОРЕКТОР НИТУ МИСИС*
Д.Т.Н. БЕРЕСНЕВ А.Г. – *ГЕНЕРАЛЬНЫЙ ДИРЕКТОР АО «КОМПОЗИТ»*
К.Т.Н. БУТРИМ В.Н.
К.Т.Н. ДВОРЕЦКИЙ А.Э.
К.Т.Н. БУРЯКОВ И.Н – *ГЕН.ДИРЕКТОР АО «СПЕЦМАГНИТ»*
КУТЕПОВ А.В. – *ЗАМ. ГЕН. ДИРЕКТОРА ПО НАУЧНОЙ РАБОТЕ ПАО НПО МАГНЕТОН*
Д.Х.Н. КИСЕЛЕВА Н.Н.
Д.Ф.-М.Н. СИМАКОВ С.В.
Д.Т.Н. ШЕФТЕЛЬ Е.Н.
Д.Т.Н. ЮСУПОВ В.С.
Д.Ф.-М.Н. ЛИЛЕЕВ А.С.
К.Т.Н. КОЛЬЧУГИНА Н.Б. – *УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ КОНФЕРЕНЦИИ*

# ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ КОНФЕРЕНЦИИ

**Председатель:** чл.-корр. РАН Бурханов Г.С.

**Сопредседатель:** д.т.н. Тимофеев А.Н.

## Члены программного комитета:

чл.-корр. РАН Баринов С.М. (ИМЕТ РАН)
чл.-корр. РАН Григорович К.В. (ИМЕТ РАН)
чл.-корр. РАН Лукашин А.В. (МГУ)
д.т.н. Беляев И.В. (ВлГУ)
д.т.н. Бахтеева Н.Д. (ИМЕТ РАН)
д.т.н. Глебовский В.Г. (ИФТТ РАН)
д.т.н. Добаткин С.В. (ИМЕТ РАН)
д.т.н. Зиновьев А.В. (НИТУ МИСиС)
д.т.н. Колесников А.Г. (МГТУ им. Н.Э. Баумана)
д.ф.-м.н. Лилеев А.С. (НИТУ МИСиС)
д.т.н. Логачева А.И. (АО Композит)
д.т.н. Роберов И.Г. (ФГУП "ГосНИИАС")
д.т.н. Шефтель Е.Н. (ИМЕТ РАН)
д.т.н. Юсупов В.С. (ИМЕТ РАН)
к.т.н. Бутрим В.Н. (ОАО «Композит»)
к.ф.-м.н. Лукин А.А. (АО Спецмагнит)
к.т.н. Просвирнин Д.В. (ИМЕТ РАН)
к.т.н. Савченко А.Г. (НИТУ МИСиС)
к.т.н. Севостьянов М.А. (ИМЕТ РАН)

# ИСПОЛНИТЕЛЬНЫЙ КОМИТЕТ КОНФЕРЕНЦИИ

к.т.н. Просвирнин Д.В.
Горбунов С.В.
Дормидонтов Н.А.
Родионов В.В.
Тютькова Ю.Б.
Чистова Т.В.
Лайшева Н.В.
Лазаренко Г.Ю
Ларионов М,Д,.

# ОСНОВНЫЕ ТЕМАТИКИ КОНФЕРЕНЦИИ

**Секция 1** **МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И СИСТЕМЫ**

**Секция 2** **КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ВКЛЮЧАЯ ПОЛИМЕРНЫЕ**

**Секция 3** **ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, ВКЛЮЧАЯ ВЫСОКОЧИСТЫЕ**

**Секция 4** **ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ И ОБРАБОТКИ ДАВЛЕНИЕМ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ**

***Вопросы, рассматриваемые в рамках тематик конференции:***

- ✓ ***Размерно-структурный и примесный факторы в материаловедческих и технологических разработках***
- ✓ ***Информационные технологии в материаловедческих и технологических разработках***
- ✓ ***Инновационные технологии порошковой и гранульной металлургии***
- ✓ ***Структура и свойства функциональных неорганических материалов***
- ✓ ***Новые подходы к обработке металлов давлением***
- ✓ ***Методы исследования функциональных наноматериалов***
- ✓ ***Инновационные технологии получения, очистки и обработки неорганических материалов***
- ✓ ***Редкоземельные металлы: природные ресурсы, получение, очистка, создание функциональных материалов с их участием в новейших отраслях техники***
- ✓ ***Композиционные материалы в конструкциях ракетно-космической техники. Структура и свойства УККМ (углерод-керамический композиционный материал)***
- ✓ ***Функциональная керамика***
- ✓ ***Инновационные области применения функциональных неорганических материалов***

**********

# *МАТЕРИАЛЫ ПЛЕНАРНЫХ ДОКЛАДОВ*

**********

**********

## POWDER METALLURGY OF NANOMATERIALS

**Alymov M.I.**[1, 2]

[1]*Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia*

[2]*Baikov Institute of Metallurgy and Material Science of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

*alymov@ism.ac.ru*

Many problems of the materials producing with the given or targeted properties can be solved by methods of powder metallurgy. The first publication about this technology was presented by P. Sobolevski in 1827 [1]. In 1921 A. Griffith predicted firstly a possibility to increase the materials strength due to an increasing of the grain sizes: «It should be possible to raise the yield point of a crystalline substance by "refining" it, until at the ultimate limit of refinement the yield stress should be of the same order as the theoretical strength» [2]. The studies of the low-sizes objects for production new materials by principle «bottom-up» were strongly agitated after the R. Feinman's famous lecture «There's plenty of room at the bottom» [3]. In 1981 H. Gleiter had demonstrated that it is possible to produce nanomaterials by nanopowders consolidation [4].

Metallic nanopowders can be synthesized both by a hydrogen reduction method (a method of chemical metallurgy) and thermal decomposition of citrate and formate of metals [5]. It is shown that copper nanopowder synthesized from copper citrate, is not pyrophoric. Its combustion can be initiated with an external source; the velocity of combustion wave makes 1.3±0.3 mm /s. The nanopowder has a specific surface 4 times greater ~ (45 ± 5 $m^2/g$), it does not practically contain oxides and it is stable in ambient air. Cu nanopowder obtained by the method of chemical metallurgy is pyrophoric; however its passivation leads to formation of noticeable amounts of Cu oxides. Combustion velocities of the passivated and not passivated Cu nanopowder are almost equal (0.3 mm/s). Dynamics of temperature fields at ignition and combustion of Cu nanopowders obtained by various methods is investigated [6].

The results of our studies show that it is possible to fabricate the long-size articles from the composition ceramic nanomaterials by a self-propagated high temperature extrusion method, which is a combination of the burning process of the initial components of some exothermic mixture and a high-temperature deformation of the combustion products [7].

At present time, the methods of powder metallurgy methods are worked out to produce the new materials in the form of powders, high-density materials, materials with a given porosity and coatings with the unique or specific characteristics. The factors influence on the characteristics of nanopowders, produced by the different methods, are defined and the features and parameters of the nanomaterials are described (grain sizes, an interfaces fraction, porosity and other structure defects, defined by the production methods and governing their main properties) [8].

Surface tension forces cause plastic compression of pores. A comparison of the principal stresses with the yield stress of the material made it possible to derive an expression for the minimum size of pores that may exist in a material [9].

The models of the materials are presented in nanopowders sintering are described and the perspective fields of the consolidated nanopowders materials (metallic, ceramic and composite ones) usage is presented.

REFERENCES:

1. P. Sobolevski, Powder Metallurgy, 1977, 4, 1-6.
2. A.A. Griffith, Phil. Trans. Roy. Soc. (London), 1921, A221, 163-198.
3. R.P. Feynman, Miniaturization. Reinhold, New York, 1961.
4. H. Gleiter. Nanostructured Materials, 1995, 1-4, 13-14.
5. B.S. Seplyarskii, T.P. Ivleva, M.I. Alymov. 2018, 478, 23-26.
6. M.I. Alymov, N.M. Rubtsov, B.S. Seplyarskii, V.A. Zelensky, A.B. Ankudinov, G.I. Tsvetkov, V.I. Chernysh. Mendeleev Commun., 2018, 28, 447-449.
7. A.M. Stolin, P.M. Bazhin, A.S. Konstantinov, M.I. Alymov. Doklady Chemistry, 2018, 480, 136-138.
8. A.V. Aborkin, M.I. Alymov, A.V. Kireev, A.I. Elkin, A.V. Sobol'kov. Nanotechnologies in Russia, 2017, №. 7-8, 395-399.
9. M.I. Alymov, V.M. Markochev, S.I. Averin, V.S. Shustov. Doklady Physics, 2017, 10, 447-449.

**********

**ИНФОРМАЦИОННАЯ ИНФРАСТРУКТУРА СОВРЕМЕННОГО НЕОРГАНИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ**

**Киселева Н. Н.**
*Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова Российской академии наук*
*kis@imet.ac.ru*

INFORMATION INFRASTRUCTURE OF MODERN INORGANIC MATERIALS SCIENCE

Ускорение поиска, исследования и внедрения новых материалов с заданными функциональными свойствами является критически важной задачей развития промышленности и всей экономики стран в целом. Одним из путей решения этой задачи является создание развитой инфраструктуры информационного обеспечения специалистов, в первую очередь, распределенной виртуально интегрированной сети баз данных и баз знаний, содержащих информацию о свойствах веществ и материалов и технологиях их получения и обработки, а также систем компьютерного конструирования и моделирования материалов, доступных из Интернет специалистам самого разного профиля: научным работникам, инженерам, технологам, бизнесменам, госслужащим, студентам и т.д. В последние годы в развитых странах были выдвинуты и поддержаны правительствами инициативы, направленные на организацию инфраструктуры доступа к экспериментальным и расчетным данным о материалах.

В 2011 г в США была начата разработка проекта, названного Инициативой Геном Материалов (Materials Genome Initiative (MGI)) [1]. Цели MGI - ускоренное создание новых материалов, обладающих заданными свойствами. Особое внимание уделяется поддержке прорывных исследований в теории, моделировании свойств материалов и data mining как средств достижения существенного прогресса в материаловедении, что приведет к снижению затрат на разработку, исследование и получение новых материалов. Учитывая важность материалов для достижения высокого уровня конкурентоспособности промышленности США, в июне 2014 г. национальный Консорциум сервисов данных (National Data Service (NDS)) объявил о пилотном проекте разработки средств для организации данных о материалах: The Materials Data Facility (MDF) [2]. MDF обеспечит материаловедов масштабируемым репозиторием для хранения экспериментальных и расчетных данных, в том числе и до их публикации, снабженных ссылками на соответствующие библиографические источники.

Программа Поиска Новых Материалов (Novel Materials Discovery Laboratory (NoMaD)) [3] была ответом Евросоюза на американскую стратегическую инициативу MGI. Проект стартовал в 2015 г. и направлен на создание Европейских центров превосходства (European Centres of Excellence) и предполагает разработку сети баз данных (БД) (Materials Encyclopedia) по свойствам веществ и материалов (в первую очередь, содержащих результаты расчетов), а также средств анализа этих данных и расчета веществ.

Инициатива исследования материалов путем интеграции информации («Materials research by Information Integration Initiative» ($MI^2I$)) была предложена в 2015 г. японским правительством, которое создало на базе Национального института материаловедения (National Institute for Materials Science (NIMS)) Center for Materials Research by Information Integration [4]. Созданный центр ставит своей задачей не только широкое использование квантовомеханических расчетов, но и поддержку и развитие имеющихся в Японии БД по свойствам веществ и материалов, их интеграцию с зарубежными информационными системами и применение методов искусственного интеллекта для прогноза новых веществ.

В Китае при поддержке Министерства науки и технологий стартовал свой пятилетний проект MGI (2016-2020 г.г.) [5]. В Индии также начаты исследования в этом направлении [6].

На выполнение вышеуказанных проектов выделены сотни миллионов долларов. Однако ожидаемый экономический эффект от использования разрабатываемых информационных систем намного превысит вложенные средства за счет уменьшения дублирования исследований и предоставления химикам и материаловедам оперативной и достоверной информации о свойствах веществ и использования современных расчетных методов, которые дают возможность еще до экспериментов оценить параметры веществ, указать перспективные для применений составы и разработать технологию получения и обработки материалов. По ряду причин (санкции против РФ,

предполагаемая высокая цена доступа к разрабатываемым информационным системам, наличие в них информации о материалах и технологиях двойного назначения и т.д.) доступ российских специалистов к этим информационным ресурсам будет крайне ограничен. Это может привести к серьезному отставанию в темпах разработки и внедрения новых материалов, что приведет к резкому уменьшению конкурентоспособности российской продукции, особенно в наукоемких отраслях. Единственный путь решения этой проблемы – это создание собственной информационной инфраструктуры для материаловедения. Предпосылкой для успешного выполнения такого инфраструктурного проекта в России является опыт ИМЕТ РАН в разработке и интеграции БД по свойствам неорганических веществ и материалов, доступных из сети Интернет, также методов и программных средств для компьютерного конструирования новых веществ и материалов, основанных на использовании технологий data mining, и, в первую очередь, методов распознавания образов по прецедентам [7-9]. С помощью методов распознавания образов, проанализировав имеющуюся информацию об уже известных веществах, хранящуюся в БД, можно прогнозировать еще не синтезированные соединения и оценивать некоторые их свойства, зная только хорошо известные параметры компонентов (химических элементов или более простых соединений). Для решения задач конструирования новых неорганических соединений нами разработана специальная информационно-аналитическая система (ИАС), включающая интегрированную систему БД по свойствам неорганических веществ и материалов (содержащую более 40 Гбайт информации о более 85 тыс. неорганических соединений (данные извлечены из 45 тыс. публикаций)) [10], подсистемы поиска закономерностей в данных, прогнозирования новых соединений и оценки их свойств, базу знаний, базу прогнозов и другие подсистемы. С использованием ИАС были получены прогнозы возможности образования тысяч новых неорганических соединений в двойных, тройных, четверных и более сложных химических системах и оценены некоторые их свойства (например, тип кристаллической структуры при нормальных условиях, критическая температура перехода в сверхпроводящее состояние, температура плавления, ширина запрещенной зоны и т.д.). Сотни предсказанных соединений были синтезированы, и сравнение прогнозов с экспериментальными данными, полученными позже, показали, что средняя достоверность прогнозирования выше 80 %.

ИАС является, своего рода, пилотным проектом для создания информационной инфраструктуры для неорганического материаловедения, развитие которого подразумевает создание информационного центра, обеспечивающего специалистов информацией о свойствах веществ и материалов (например, БД ИМЕТ РАН, ОИВТ РАН, МГУ, NIMS, NIST, STN, Springer Materials, Materials Science International), технологиях их производства, а также расчетными данными (БД сети NoMaD, SGTE и т.д.), патентной информацией (БД Роспатента, Questel, USPTO и т.д.), полными текстами публикаций (БД ведущих издательских корпораций - Наука, Elsevier, Springer, Wiley, American Chemical Society, American Institute of Physics, Science и т.д.), информацией о еще не опубликованных в открытой печати сообщениях (например, БД ВИНИТИ, ЦИТИС), и т.д. В связи со спецификой предметной области основу такого информационного центра коллективного пользования должна составлять распределенная виртуально интегрированная сеть отечественных и зарубежных баз данных и баз знаний по веществам и материалам. Создание центра будет способствовать резкому ускорению поиска, разработки и внедрения новых материалов, в сочетании со значительным сокращением затрат за счет уменьшения дублирования исследований и предоставления химикам и материаловедам оперативной и достоверной экспериментальной и расчетной информации о веществах и материалах.

*Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ, проекты 17–07–01362, 18–07–00080. Работа выполнялась по государственному заданию № 007-00129-18-00.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. *Materials Genome Initiative*. *https://www.mgi.gov/* - (visited on 23.03.2018).
2. *The Materials Data Facility*. https://materialsdatafacility.org/ - (visited on 23.03.2018).
3. *The Novel Materials Discovery (NOMAD) Laboratory*. *http://nomad-lab.eu/* - (visited on 23.03.2018).
4. *Center for Materials Research by Information Integration*. *http://www.nims.go.jp/eng/research/MII-I/index.html* - (visited on 23.03.2018).
5. *Lu X.-G.* // Sci. Bull. 2015. V. 60. N. 22. P.1966.
6. First National Conference on Mapping the Materials Genome. Ed. V. Kumar, G. Roy, V.K. Jayaraman, S. Sukumar and N. Sukumar. New Delhi: *Group Excel India*, 2013. 68 p.

7. *Киселева Н.Н., Дударев В.А., Земсков В.С.* // Успехи химии. 2010. Т.79. N.2. С. 162.
8. *Киселева Н.Н., Дударев В.А., Столяренко А.В.* // Теплофизика высоких температур. 2016. Т.54. N.2. С. 228.
9. *Бурханов Г.С., Киселева Н.Н.* // Успехи химии. 2009. Т. 78. № 6. С. 615.
10. *Базы данных ИМЕТ РАН. http://www.imet-db.ru/* - (дата обращения: 23.03.2018).

**********

## КАК ЗАКАЛЯЕТСЯ АДДИТИВНАЯ СТАЛЬ. ВОЗМОЖНОСТИ И ПЕРСПЕКТИВЫ СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО СПЛАВЛЕНИЯ

**Кузнецов П.А.** [1]

[1] *Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов «Прометей» им. И.В. Горынина Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Санкт-Петербург, Россия*

*npk3@crism.ru*

AS HARDENED ADDITIVE STEEL. THE OPPORTUNITIES AND PROSPECTS OF SELECTIVE LASER MELTING.

Kuznecov P.A.

The paper presents the results of the study of the structure and mechanical properties of stainless steel samples of different classes, manufactured by selective laser melting of powders. The problems of obtaining powders by gas spraying of the melt, and the stages of the processes of its melting under the influence of laser radiation are considered. It is shown that the structure of stainless steel differs from the classical one by the presence of subgrains consisting of small dendrites of 1 μm in size and elongated in the direction of sample construction. The formation of such a substructure is explained by the rapid cooling of the micro bath melting. The increased mechanical properties and their anisotropy are explained by the presence of such a structure.

The examples of manufacturing products by selective laser melting are given and the prospects of using the method in aerospace engineering and shipbuilding are shown.

*This work was supported by the grant of Russian Scientific Fund №15-19-00210.*

В работе представлены результаты исследования структуры и механических свойств образцов нержавеющих сталей различных классов, изготовленных селективным лазерным сплавлением порошков. Рассмотрены вопросы получения порошков газовым распылением расплава, и стадийности процессов его расплавления под воздействием лазерного излучения. Показано, что структура нержавеющих сталей отличается от классической, наличием субзерен, состоящих из мелких дендритов размером 1 мкм, и вытянутых в направлении построения образцов. Образование такой субструктуры объясняется быстрым охлаждением микрованны расплава. Повышенные механические свойства и их анизотропия объясняются наличием такой структуры.

Приведены примеры изготовления изделий селективным лазерным сплавлением и показаны перспективы использования метода в авиационно-космической технике и судостроении.

*Работы выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда по соглашению №15-19-00210.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Anton Zhukov, Artem Deev, Pavel Kuznetsov. Physics Procedia, 2017, 89, 172 – 178.
2. Anton Zhukov, Boris Barakhtin, Pavel Kuznetsov. Physics Procedia, 2017, 89, 179 – 186.
3. Б.К. Барахтин, В.В. Бобырь, А.В. Вознюк, А.А. Деев, А.С. Жуков, П.А. Кузнецов. Вопросы материаловедения, 2017, Т. 90, № 2, 146-152.
4. A.A. Deev, P.A. Kuznetcov, S.N. Petrov. Physics Procedia, 2016, 789-796.
5. П.А. Кузнецов, А.А. Зисман, С.Н. Петров, И.С. Гончаров. Деформация и разрушение материалов, 2016, 4, 9-13.
6. П.А. Кузнецов. Стандарты и качество, 2015, 6 (936), 94-96.
7. П.А. Кузнецов, О.В. Васильева, А.И. Теленков, В.И. Савин, В.В. Бобырь. Новости материаловедения. Наука и техника, 2015, 2, 4-10.

8. И.С. Гончаров, О.В. Васильева, П.А. Кузнецов, В.В. Бобырь, С.Н. Петров. Новости материаловедения. Наука и техника, 2015, 4, 4.
9. И.В. Горынин, А.С. Орыщенко, В.А. Малышевский, Б.В. Фармаковский, П.А. Кузнецов. Металловедение и термическая обработка металлов, 2014, 10 (712), 4-8.

**********

## МАГНИТНЫЙ ПОРЯДОК В СИЛЬНО КОРРЕЛИРОВАННЫХ ПОЛЯРНЫХ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ ЖЕЛЕЗА

**Шевельков А.В.**[1]
[1]*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия*
*shev@inorg.chem.msu.ru*

## MAGNETIC ORDER IN IRON-BASED INTERMETALLIC COMPOUNDS WITH STRONG ELECTRON CORRELATIONS

Shevelkov A.V.

The discovery of iron-based superconductors in 2008 [1] has triggered rapt interest into functional properties of various types of iron compounds. It has soon become clear that the interplay between Fe-Fe interactions and hybridization of iron d-states with s- and p-orbitals of post-transition metals and semimetals provides a key to control properties of these compounds. In this paper, we will discuss several families of iron-based intermetallic compounds, in which their crystal and electronic structures give rise to strong electron correlations manifested in various types of magnetic ordering. We will particularly focus on (i) uniaxial layered ferromagnets with multifold Fe-Fe bonds within the layer, showing giant magnetocristalline anisotropy and magnetocaloric effect, (ii) correlated intermetallic compounds demonstrating non-metallic properties due to band gap opening that provides interplay of itinerant and localized magnetism, and (iii) intergrowth compounds with complex magnetic ordering stemming from a large number of structurally independent iron atoms.

На протяжении многих веков железо играло центральную роль в создании различных материалов от чугуна и сталей до сложных конструкционных сплавов различного предназначения. В современном мире этот химический элемент начинает занимать свое место как ядро функциональных материалов нового поколения благодаря уникальным электрофизическим и магнитным свойствам многих своих соединений. Открытие в 2008 году ферроарсенидных сверхпроводников [1] заставило ученый мир внимательнее и по-новому взглянуть на свойства самых разнообразных производных железа, включая бинарные и сложные оксиды, халькогениды, пниктиды и интерметаллические соединения. В настоящем докладе будет уделено внимание некоторым ярким представителям этих семейств. Богатые железом сложные теллуриды $Fe_{3+x}ETe_2$ (где E – элемент 14-15 групп) имеют слоистую структуру, напоминающую строение ферроарсенидных сверхпроводников, но дополнительно содержат значительное число связей Fe-Fe, что приводит не только к металлическим свойствам, но и к необычной магнитной структуре, ответственной за значительный магнетокалорический эффект и гигантскую магнетокристаллическую анизотропию [2]. В твердых растворах на основе $FeGa_3$ сильное *d–p* орбитальное взаимодействие между железом и галлием открывает щель на уровне Ферми. В зависимости от природы замещающего элемента и концентрации валентных электронов эти твердые растворы обладают разными свойствами – от высокой термоэлектрической эффективности до необычного баланса между локализованным и зонным магнетизмом [3, 4]. В более сложных структурах соединений $Fe_6Ge_5$ и $Fe_{32+x}Ge_{33}E_2$, где наблюдается периодическое срастание блоков, взаимодействие спинов неэквивалентных атомов железа приводит к нетривиальному упорядочению антиферромагнитного типа, физическая суть которого требует дальнейшего изучения [5]. В докладе будут обсуждены фундаментальные причины, лежащие в основе уникальных свойств соединений железа.

*Работа поддержана Российским Научным Фондом, грант № 17-13-01033.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, H. Hosono. J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 3296-3297.
2. V.Yu. Verchenko, A.A. Tsirlin, A.V. Sobolev, I.S. Presniakov, A.V. Shevelkov. Inorg. Chem. 2015, 54, 8598-8607.

3. M.S. Likhanov, V.Yu. Verchenko, D.I. Nasonova, A.A. Gippius, S.V. Zhurenko, E.I. Demikhov, C.N. Kuo, C.S. Lue, B.L. Young, A.V. Shevelkov. J. Alloys Compd. 2018, 745, 341-346.

4. A.A. Gippius, V.Yu. Verchenko, A.V. Tkachev, N.E. Gervits, C.S. Lue, A.A. Tsirlin, N. Büttgen, W. Krätschmer, M. Baenitz, M. Shatruk, A.V. Shevelkov. Phys. Rev. B 2014, 89, 104426(1-8).

5. R.A. Khalaniya, A.V. Mironov, V.Yu. Verchenko, A. Jesche, A.A. Tsirlin, A.V. Shevelkov. Inorg. Chem. 2016, 55, 12953-12961.

**********

## СОСТОЯНИЕ И ТЕНДЕНЦИЯ РАЗВИТИЯ РЫНКА В ОБЛАСТИ ПРОИЗВОДСТВА ПОРОШКА КАРБИДА ВОЛЬФРАМА

Dai Yui Xu Peng

*ACME, Hunan Changsha*

STATUS AND TRENDS OF MARKET DEVELOPMENT IN THE FIELD OF MANUFACTURE OF THE TUNGSTEN CARBIDE POWDER

**Аннотация**: карбид вольфрама отличается значительной твердостью и повышенной износостойкостью, является основной составляющей частью твердых сплавов. Для его обработки используется различное термическое оборудование, существует несколько методов получения рассматриваемого соединения. Состояние и тенденция развития производства, путем восстановления и карбонизации в Китае и за рубежом изложены в данной статье, согласно его технологическим характеристикам, обеспечивая возможность дельнейшего улучшения уровня производства порошка карбида вольфрама.

В зависимости от особенностей процесса карбонизации вольфрамового порошка, в этой статье указаны технические характеристики оборудования для восстановления водородом и карбонизации, и говорится о тенденции развития данной отрасли.

1. Восстановление водородом

1) Печь восстановления порошка, который находится в неподвижном состоянии

Данная печь имеет разную производительность и температуру восстановления, подходит для различных размеров и видов использования вольфрамового порошка. Их общей чертой является то, что порошок неподвижен.

18-трубная печь восстановления состоит из корпуса с системой толкания тиглей, дополнительных установок и системы управления. Корпус печи изготовлен из стального листа методом сварки, в котором размещены углеродистое волокно и другие термоизоляционные материалы. Оборудование разделено на 6 зон независимого нагрева, в каждой из них расположено 4 комплекта горелок с контролем интенсивности горения и автоматической функцией зажигания. Трубка печи имеет круглую форму, сделанная из литейного сплава,печь нагревается природным газом или электричеством, максимальная температура может достигать 1150℃, с однородностью температуры ±5℃.

2) Печь восстановления порошка, который находится в подвижном состоянии

По сравнению с толкательной печью восстановления, в данной печи порошок находится в динамичном состоянии, а не в состоянии покоя. Типовыми моделями такого оборудования являются вращающаяся трубчатая печь восстановления и печь восстановления с подвижным тиглем.

Вращающаяся трубчатая печь имеет следующие преимущества:

а. непрерывное производство с высокой эффективностью;

б. Погрузка и разгрузка материала в закрытых условиях; в результате небольшие колебания температуры рабочей среды, хорошая безопасность;

г. экономия энергии;

д. автоматизированный процесс;

е. хорошая равномерная фракция частиц порошка.

Недостатки включают в себя:

а. механизм привода сложный, высокие требования к управлению. б.так как это порошок - слой материала постоянно переворачивают, мелкие частицы будут удаляются водородом, для утилизации пыли должен быть использован способ фильтрации - сбора пыли.

в.при высокой температуре порошок легко прикрепляется к внутренней стенке трубчатой печи, шум и вибрация при работе трубчатой печи.

Компания ACME самостоятельно разработала вращающуюся печь обжига с гибким управлением с 5 независимыми зонами нагрева, максимальной рабочей температурой 1100℃, ее однородность ±10℃, угол наклона печи 0 ~ 5° регулируемый, она нагревается природным газом или электричеством.

**2. Оборудование карбонизации**

Методы изготовления порошка карбида вольфрама различные, поэтому используется различное оборудование для цементации. В соответствии с уровнем технологии. Основным оборудованием цементации являются электрическая печь графита-трубки, индукционная печь и также автоматическая высокотемпературная печь карбонизации.

1) Автоматическая высокотемпературная печь карбонизации

Она имеет следующие преимущества:

А. использование установки интеллектуального управления температурой, нагрев в 3 зонах, с высокой точностью контроля температуры;

Б. хорошая однородность температуры в печи;

В. Большой срок службы нагревателя, с высокой термальной эффективностью;

Г.отличный эффект термоизоляции и экономия энергии;

Д. операция управления программой автоматическая.

**3. Эпилог**

1) Совершенная система и интеграция оборудования, например, печь восстановления и карбонизации в сочетании с двумя процессами приводит к сокращению процесса, улучшает качество продукции, значительно уменьшает себестоимость производства.

2) Имея высокую эффективность, экономию энергии, охрану окружающей среды, наше оборудование, такое как автоматическая непрерывная горизонтальная печь карбонизации H2, непрерывная печь карбонизации без тиглей за рубежом, обладает большим спросом и большой перспективой.

**********

# СЕКЦИЯ 1
# МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И СИСТЕМЫ

**********

**********

**МАГНЕТОРЕЗИСТИВНЫЕ СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ $Sr_2FeMoO_6$**

**Васильев А.В., Федоровский А.Г., Трусов Л.А.**

*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия*

*a.vasiliev@inorg.chem.msu.ru*

MAGNETORESISTIVE GLASS-CERAMIC COMPOSITES BASED ON $Sr_2FeMoO_6$

Vasiliev. A.V., Fedorovsky A.G., Trusov L.A.

The problem of synthesis of double perovskites nanosized particles and composites based on them, with the CMR effect (colossal magnetoresistance) was solved. A promising way of forming such materials by controlled crystallization of the magnetic phase in a multicomponent oxide precursor. The proposed method, on the one hand, makes it possible to form a material with a microstructure characterized by an ensemble of conducting ferromagnetic particles separated by thin dielectric interlayers (with an increased effect of tunneling magnetoresistance (TMS)), and on the other hand, can be used as a method for obtaining monodisperse nanocrystalline powders of double perovskites, as a basis for creating a different of magnetoresistive materials. Glass formation in systems (CaO, SrO) - ($Fe_2O_3$, $Cr_2O_3$) - ($MoO_3$, $ReO_3$) -$B_2O_3$ was studied, the thermocrystallization of glasses in different atmospheres was studied, and the main functional characteristics of composites such as magnetoresistance, electrical conductivity, and magnetic properties were studied. Composites with a value of the tunnel magnetoresistance of more than 2% were obtained.

Двойные перовскиты вблизи температуры Кюри способны сильно менять электрическое сопротивление в приложенном магнитном поле, это так называемый эффект колоссального магнитосопротивления (КМС). Такие материалы являются перспективными для изготовления различных магниточувствительных датчиков. Одним из вариантов получения подобных материалов может быть кристаллизация перовскитов в многокомпонентном оксидном стекле. В результате может образоваться стеклокерамический композит, в котором зерна перовскита находятся в аморфной или кристаллической боратной матрице и разделены диэлектрическими прослойками матричных фаз.

Были синтезированы 2 серии образцов с идентичными составами, но отличающиеся по способу получения. Серия № 1 была получена по стеклокерамической методике [1]. Для этого были синтезированы аморфизованные образцы номинального состава $Sr_2FeMoO_6$ + $4SrB_2O_4$ (образец 1-1), $Sr_2FeMoO_6$ +$3SrB_2O_4$ (образец 1-2). Полученные аморфизованные прекурсоры подвергались восстановительным отжигам в атмосфере 95 % аргона и 5 % водорода при температурах и в течение двух часов (образцы 1-1-800, 1-1-900 и 1-2-800, 1-2-900 соответственно).

Серия № 2 получалась по керамической методике путем отжига перемолотых в шаровой мельнице прекурсоров номинального состава $Sr_2FeMoO_6$. Полученную керамику смешивали с карбонатом стронция и борной кислотой для получения композитов номинального состава $Sr_2FeMoO_6$ + $4SrB_2O_4$ (образец 2-1), $Sr_2FeMoO_6$ + $3SrB_2O_4$ (образец 2-2) и подвергали изотермическому отжигу в восстановительной атмосфере в аналогичных серии № 1 условиях.

Рентгенофазовый анализ образцов 1-1 и 1-2 показал, что аморфизованные образцы содержат примесь фазы $SrMoO_4$, причем ее содержание убывает с увеличением содержания оксида бора в образце. Методом магнетометрии было установлено, что аморфизованные образцы 1-1 и 1-2 не содержат ферромагнитных фаз, характеризуются обратимой линейной зависимостью намагниченности от приложенного магнитного поля и ожидаемо парамагнитны. Магнитная восприимчивость составляет $9{,}7 \cdot 10^{-6}$ для образца 1-1 и $1{,}1 \cdot 10^{-5}$ для образца 1-2, что даёт значение эффективного магнитного момента около μБ на один атом марганца (с учетом диамагнитных вкладов ионов). Это несколько ниже чем у $Mn^{4+}$ (~ 3 μБ) или $Mn^{3+}$ (~ 4 μБ), что может говорить о существовании антиферромагнитных взаимодействий в стекле.

Изотермический отжиг аморфизованных образцов в восстановительной атмосфере приводит к образованию целевой фазы $Sr_2FeMoO_6$. По данным РФА в образцах 1-1-800 и 1-1-900 присутствуют фазы $Sr_2FeMoO_6$, $SrB_2O_4$, $Sr_2B_2O_5$, $Sr_2B_2O_5$, $SrMoO_4$. С увеличением температуры отжига увеличивается содержание фазы $Sr_2FeMoO_6$ и уменьшается количество $Sr_2FeMoO_6$. В образцах 1-2-800 и 1-2-900 наблюдается аналогичная системе 1-1 тенденция увеличения содержания $Sr_2FeMoO_6$ с ростом температуры отжига.

Образцы сравнения серии 2 имеют идентичные рентгенограммы и магнитные характеристики, что вероятно связано с достижением равновесия при восстановительных отжигах.

По данным магнитометрии стеклокерамика является мягким ферромагнетиком с коэрцитивной силой менее 300 Э.

Согласно литературным данным намагниченность насыщения порошка манганита составляет 40 э.м.е./г [2]. Выход фазы $Sr_2FeMoO_6$ от теоретического можно вычислить исходя из отношения $Ms_{glassceramic} / \left[ \omega_{Sr_2FeMoO_6} Ms_{Sr_2FeMoO_6} \right]$, где $\omega_{Sr_2FeMoO_6}$ массовая доля двойного перовскита в стеклокерамике. Таким образом выход $Sr_2FeMoO_6$ в стеклокерамике, полученной отжигом при 900°, составляет 27.8%. Относительно низкий выход целевой фазы может быть связан с высокой стабильностью аморфизованного прекурсора.

При 77К в приложенном поле 17 кЭ магнетосопротивление составляет 2,1%, что является рекордом для стеклокерамики на основе фаз двойных перовскитов.

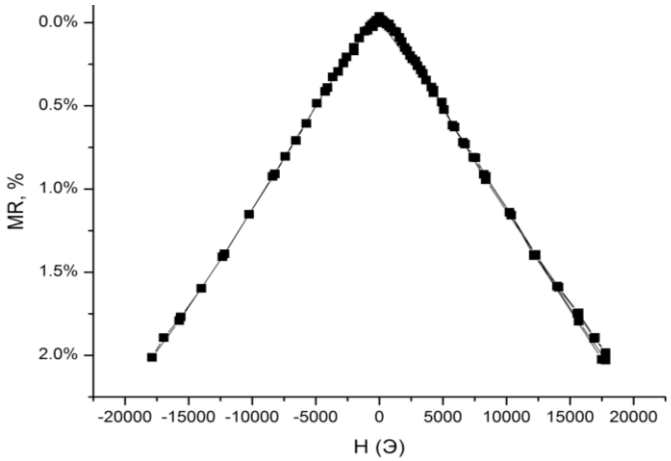



Рис. 1. Полевая зависимости магнетоспротивления для образца 1-2-900.

Таким образом, методом скоростной закалки расплава и последующей термообработки в смеси 95% и 5% впервые получены образцы стеклокерамики, содержащей фазу $Sr_2FeMoO_6$. Намагниченность насыщения стеклокерамики достигает 5 э.м.е./г. Показано, что увеличение температуры кристаллизации приводит к существенному повышению выхода целевой фазы. Магнетосопротивление достигает 2,1% в полях до 17 кЭ.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-03-00888 а.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. S.E. Kushnir, A.V. Vasil'ev, D.D. Zaitsev et al. Surface Investigation X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques, 2008, V 2, № 1, 34-36.

2. Q. Zhang, G.H. Rao, Y.G. Xiao et al. Physica B: Condensed Matter, 2006, V 381, I. 1-2, 233-238.

**********

## МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ПОРОШКОВОГО МАГНИТОТВЕРДОГО СПЛАВА Fe-27Cr-10Co-1.0Si

**Абашев Д.М.[1], Миляев И.М.[2], Буряков И.Н.[1], Титов Д.Д.[2]**

*[1]АО «Спецмагнит»;Москва, Россия*

*[2]Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия*

d.abshv@gmail.com

MAGNETIC PROPERTIES OF POWDER HARD MAGNETIC Fe-27Cr-10Co-1.0Si ALLOY

The study of the formation of the operational magnetic hysteresis properties of the magnetic alloy Fr-27Cr-10Co-1Si (in mass. %) was carried out. The study was carried out by the method of experiment planning using the software complex "Statgraphics Centurion XVI.II". The obtained level of magnetic hysteresis properties at a lower content of Co by 30 % is not worse, but even higher than that of industrial alloys (GOST 24897-81).

Интерес к низкокобальтовым магнитотвёрдым сплавам системы Fe-Cr-Co связан с их высокой экономической эффективностью и высокими пластическими свойствами, позволяющими их использовать в качестве сферических мембран в телефонных трубках, в магнитно-поляризованных реле, в ряде других малогабаритных устройствах радиоаппаратуры и аппаратуры средств связи. [1]. На сплавах с 4-10 масс. % кобальта получены значения магнитного энергетического произведения $(BH)_{макс}$ свыше 40 кДж/м$^3$, что делает их вполне конкурентоспособными со сплавами ЮНДК24, содержащих в 5-6 раз больше дорогого и остродефицитного кобальта [2-3].

Однако, недостатком низкокобальтовых FeCrCo сплавов является низкая скорость формирования в них высококоэрцитивного состояния (скорость охлаждения в магнитном поле от оптимальных температур расслоения высокотемпературного α-твёрдого раствора до 500$^0$С 0,4 – 4,4 $^0$С/час в зависимости от содержания кобальта), которая представляет определённые трудности при промышленном производстве постоянных магнитов из этих сплавов с точки зрения производительности всего технологического процесса [4].

Целью настоящей работы было изучение хода формирования эксплуатационных магнитных гистерезисных свойств (остаточной индукции $B_r$, коэрцитивной силы $H_{cB}$, максимального энергетического произведения $(BH)_{макс}$) магнитотвёрдого FeCrCo сплава с 27 масс. % хрома, 10 масс. % кобальта и 1 масс. % кремния в зависимости от факторов термической обработки.

Образцы исследуемого сплава получали методом порошковой металлургии из элементных порошков Fe, Cr, Co, Si после спекания при 1420$^0$С в течение 2,5 часов.

Изучение магнитных гистерезисных свойств сплава 27Х10КС и оптимизацию режима его термической обработки проводили как методом однофакторного эксперимента, так и методом планирования эксперимента с построением центрального композиционного плана $2^3$ + звёздные точки. Статистическую обработку полученных результатов проводили с использованием программного пакета “Statgraphics Centurion XVI”.

Исходя из существующего понимания механизма формирования высококоэрцитивного состояния в магнитотвёрдых Fe-Cr-Co-сплавах, считали, что в общем случае магнитные гистерезисные свойства зависят от таких параметров как: *1* – температура закалки на α- твёрдый раствор; *2* – температура и время проведения изотермической термомагнитной обработки (ИТМО) или, что эквивалентно, от скорости охлаждения V1 от температуры начала термомагнитной обработки (ТМО) до температурного интервала 580-600$^0$С; *3* – скорость охлаждения V2 от температурного интервала 580-600$^0$С до 500$^0$С. Влияют также и другие факторы как, например, скорость нагрева до температуры начала ТМО, время выдержки при температуре начала ТМО и другие, которые в данной работе по возможности стабилизировали. В частности, закалку образцов в воде проводили от 1100$^0$С с выдержкой в течение 15 минут, нагрев контейнера до температуры начала ТМО осуществляли в течение 40-50 мин, время выдержки при температуре начала ТМО составляло 10 минут.

При изучении анизотропных образцов сплава 27Х10КС в качестве нулевого (начального) режима был взят режим: нагрев до 660$^0$С – фактор А (начальная температура ТМО) + охлаждение в магнитном поле до 580$^0$С со скоростью V1 = 15 $^0$С/час – фактор В + охлаждение до 500$^0$С без магнитного поля со скоростью V2 = 7 $^0$С/час – фактор С + дополнительный отпуск при всех последующих режимах термической обработки в температурном интервале 500-460$^0$С. Варьирование начальной температуры ТМО составляло $\pm$ 10$^0$С, скоростей охлаждения V1 и V2 - $\pm$ 2 $^0$С/час.

Статистический анализ полученных экспериментальных данных, выполненный с помощью программ Statgraphics Centurion XVI, с учётом соответствующих диаграмм Парето позволил получить аналитические зависимости в виде регрессионных уравнений остаточной индукции $B_r$, коэрцитивной силы $H_{cB}$ и максимального энергетического произведения $(BH)_{макс}$ от выбранных факторов варьирования:

$$B_r = 1{,}28 \quad (1)$$

$$H_{cB} = 42{,}0 - 1C - 0{,}635\,B \quad (2)$$

$$(BH)_{макс} = 39{,}2 - 1C + 0{,}925AC - 0{,}29B - 0{,}675\,BC - 0{,}3CC - 0{,}29\,AA \quad (3)$$

В уравнениях (1) – (3) свободные члены дают средние значения указанных параметров сплава в анизотропном состоянии в выбранных пределах варьирования факторов.

На рис. 1 показано влияние основных факторов на магнитные гистерезисные параметры $B_r$, $H_{cB}$ и $(BH)_{макс}$, из которого отчётливо видно, что, если для повышения остаточной индукции $B_r$ надо резко повышать фактор В относительно нулевой точки (факторы А и С имеют почти оптимальные

значения), то для повышения коэрцитивной силы $H_{cB}$ надо повышать значение фактора А, а для достижения максимального энергетического произведения $(BH)_{макс}$ следует понижать фактор С.

По оптимальному режиму термической обработки сплава 27Х10КС на получение оптимального значения $(BH)_{макс}$: закалка от $1100^0$С в воде + ТМО ($660^0$С (10 мин) + охлаждение до $580^0$С со скоростью V1 = 13 $^0$С/час) + охлаждение от $580^0$С до $500^0$С со скоростью V2 = 3,6 $^0$С/час + дополнительные отпуска в температурном интервале 500 – $460^0$С были обработаны 6 штук образцов в одной партии. Были получены значения $B_r$ до 1,32 Тл, $H_{cB}$ до 42,6 кА/м и $(BH)_{макс}$ до 42,3 кДж/м$^3$.

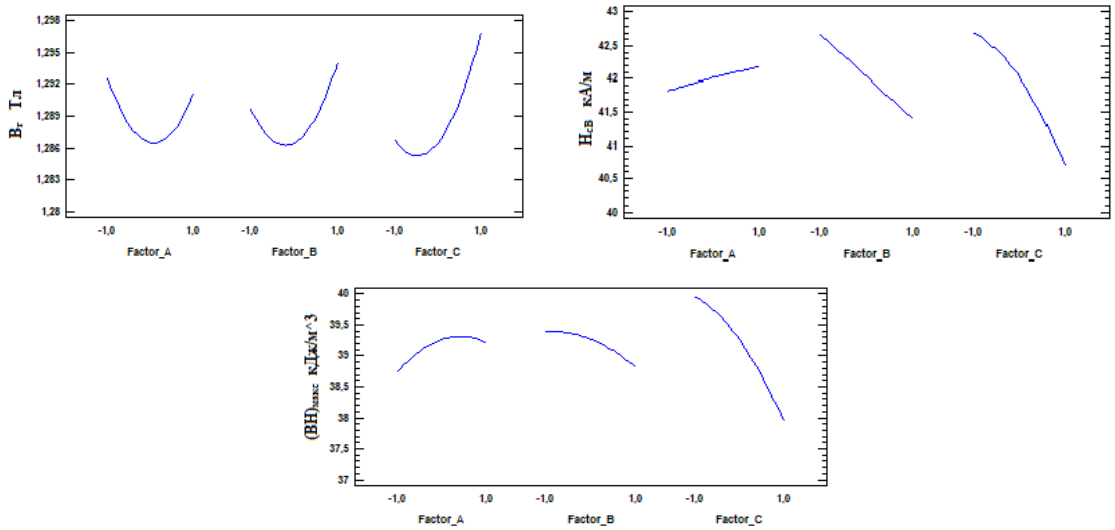



Рис. 1. Влияние основных факторов термической обработки на магнитные гистерезисные свойства порошкового магнитотвёрдого сплава 27Х10КС.

Основной **вывод** выполненной работы заключается в том, что при экономии кобальта более 30% по сравнению с промышленными магнитотвёрдыми сплавами 22Х15К и 25Х15КЮБФ (ГОСТ 24897-81) порошковый магнитотвёрдый сплав имеет магнитные гистерезисные свойства на 10-15 % выше, чем у названных промышленных сплавов.

*Работа выполнена по линии ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» в рамках ПНИЭР № 14.579.21.0149 (RFMEFI57917X0149).*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jin S., Chin G.Y. and Wonsiewicz B.C. A Low Cobalt Ternary Cr-Co-Fe Alloy for Telephone Receiver Magnet Use // IEEE Transactions on Magnetics, 1980, MAG-16, No 1, pp. 139-146.
2. .Green M.L, Sherwood R.C, Chin G.Y., Wernick J.H. and Bernardini J. Low cobalt CrCoFe and CrCoFe-X permanent magnet alloys // IEEE Transactions on Magnetics, 1980, MAG-16, No 5, pp. 1053-1055.
3. Green M.L., Scherwood R.C., Wong C.C. Powder metallurgy proceeding of CrCoFe permanent magnet alloys containing 5-25 wt.% Co // Journal of. Applied Physics, 1982, v.53, No.3, pp. 2398-2400.
4. Jin S. and Gayle N.V. Low-Cobalt Cr-Co-Fe Magnet Alloys Obtained by Slow Cooling under Magnetic Field // IEEE Transactions on Magnetics, 1980, MAG-16, No 3, pp. 526-529.

**********

# РАЗРАБОТКА ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ПРОИЗВОДСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОСТОЯННЫХ МАГНИТОВ НА ОСНОВЕ СПЛАВА Fe-Cr-Co СО СНИЖЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ КОБАЛЬТА МЕТОДАМИ ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

**Хотулев Е.С.[1], Камынин А.В.[1], Абашев Д.М.[1,2], Ситнов В.В.[1], Миляев И.М.[2]**

*[1]АО «Спецмагнит», Россия*

*[2]Институт металлургии и материаловедения РАН, Россия*

*rosmagnits@gmail.com*

DEVELOPMENT OF HIGH-EFFICIENT POWDER METALLURGY TECHNOLOGY OF NANOSTRUCTURED PERMANENT MAGNET Fe-Cr-Co BASED ALLOYS WITH LOW COBALT CONTENT

Khotulev E.S., Kamynin A.V., Abashev D.M., Sitnov V.V., Milyaev I.M.

In present work results of production of permanent magnets based on Fe-Cr-Co system using powder metallurgy methods and traditional shape casting methods for comparison are shown. Samples of the standard 25%Cr-15%Co alloy and alloy with 28%Cr and 7-10% Co composition were made. Composition for isostatic pressure (up to 1,4 GPa) were prepared from the powder of pure components, mixing was carried out in different media, sintering was carried out in hydrogen. Reduction of cobalt content required the development of special heat treatment regimes.

Особым направлением развития технологии постоянных магнитов является повышение их экономической эффективности. Сюда относится повышение коэффициента использования материала, понижение количества редких, дефицитных и дорогостоящих материалов, изготовление высокоточных заготовок. При получении магнитотвердых материалов (далее МТМ) на основе системы Fe-Cr-Co по металлургической технологии в виде сортового проката минимальная экономически обоснованная партия составляет десятки или даже сотни тонн. Это не сочетается с экономикой, поскольку постоянные магниты производятся мелкими и средними сериями (порядка нескольких сотен) при очень широкой номенклатуре типоразмеров.

В работе описаны результаты изготовления постоянных магнитов на основе системы Fe-Cr-Co методами порошковой металлургии и для сравнения методами обычного фасонного литья. Изготовлены образцы стандартного сплава 25Х15К (25%Cr-15%Co) и сплавов на основе состава 28%Cr с 7-10% Co. Смеси для изостатического прессования (до 1,4 ГПа) готовили из порошков компонентов, смешение проводили в разных средах, спекание проводили в водороде. После стандартной термообработки, включающей стадию термомагнитной обработки, спеченные образцы сплава 25Х15К имели остаточную индукцию $B_r$=1,31 Тл, $H_{CB}$ = 44,2 кА/м, $H_{CM}$ = 44,6 кА/м, $(BH)_{max}$ = 35 кДж/м$^3$. Эти параметры превышают значения, задаваемые стандартом ГОСТ 24897-81. Снижение содержания кобальта потребовала разработки специальных режимов термической обработки, которые включают дополнительную стадию низкотемпературного отпуска, достигнуты значения $B_r$ = 1,31 Тл, $H_{CB}$ = 41,1 кА/м, $H_{CM}$ = 41,0 кА/м, $(BH)_{max}$ = 37,4 кДж/м$^3$. Показано, что получение слитков МТМ на основе сплава системы Fe-Cr-Co методами порошковой металлургии (использованием вакуумных плавильных печей) вместо индукционных плавильных печей открытого типа позволяет повысить уровень магнитных свойств и снизить количество структурных дефектов.

Проведен анализ микроструктуры методами сканирующей и просвечивающей микроскопии, химического состава рентгенофлуоресцентым и спектральным методами экспериментальных образцов МТМ на основе сплава системы Fe-Cr-Co с пониженным от 7 до 10 % масс. содержанием кобальта, полученных методами порошковой металлургии.

Основные области применения постоянных магнитов из МТМ на основе сплавов системы Fe-Cr-Co, при переводе их на технологии порошковой металлургии, расширятся благодаря повышенной экономической эффективности и более высоким механическим свойствам. Комплексная, конкурентоспособная, экологически безопасная технология получения спеченных порошковых магнитотвердых материалов на основе сплавов системы Fe-Cr-Co с пониженным содержанием кобальта (до 7%) для применения в высокотехнологичных секторах отечественной промышленности общегражданского и специального назначения обеспечит технологическую независимость и импортозамещение.

*Работа выполнена в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» в рамках ПНИЭР № 14.579.21.0149 (RFMEF157917X0149).*

**********

# РАЗРАБОТКА НОВЫХ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СПЛАВОВ С ВЫСОКИМИ МАГНИТНЫМИ СВОЙСТВАМИ НА ОСНОВЕ НИТРИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ И 3D-ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА БАЗЕ ПРОИЗВОДСТВЕННОЙ ЛИНИИ АО «СПЕЦМАГНИТ»

**Камынин А. В., Хотулёв Е. С., Эверстов А. А.**

*Акционерное общество «Спецмагнит», Москва, Дмитровское ш., 58*

Magnit.works@yandex.ru

# DEVELOPMENT OF NEW HIGH-PERFORMANCE NANOSTRUCTURED ALLOYS WITH HIGH MAGNETIC PROPERTIES BASED ON NITRIDES OF RARE EARTH AND 3D TRANSITION METALS ON THE BASIS OF THE PRODUCTION BASE OF JSC “S-MAGNET”

Kamynin A. V., Khotulev E.S., Everstov A.A.

In this paper, the technological regimes for the production of nitrogen-containing intermetallic compounds Sm2fe17nx had been investigated. Properties of nitrided compact samples were obtained coercive force HcB=4.2 kOe, residual induction Br=4.4 kG.

Интерметаллическое соединение железа с самарием со структурой $Sm_2Fe_{17}$ представляет интерес в качестве материала для постоянных магнитов в связи с высоким содержанием железа и, соответственно, высокой намагниченностью насыщения. Однако плоскостная магнитокристаллическая анизотропия и относительно низкое значение температуры Кюри не позволяет использовать это соединение в качестве магнитотвердого материала. Решение этих проблем возможно путем добавления в сплав элементов внедрения (H, C, N), наиболее перспективными из которых считается азот. При внедрении азота в решетку $Sm_2Fe_{17}$ температура Кюри поднимается от 150 ºС до 470 ºС, а намагниченность насыщения от 0,94 Тл до 1,57 Тл. Магнитные свойства нитридов $Sm_2Fe_{17}N_x$ позволяют им конкурировать с соединением $Nd_2Fe_{14}B$, особенно при их использовании в области повышенных температур.

В связи с тем, что в России сплавы $Sm_2Fe_{17}N_x$ еще не нашли широкого применения, а также для повышения эксплуатационных свойств специальных магнитных систем, в данной работе были проведены исследования возможности получения магнитотвердого порошка $Sm_2Fe_{17}N_x$ на производственных мощностях ОАО «Спецмагнит» и его дальнейшего использования для изготовления постоянных магнитов.

Настоящая работа посвящена изучению влияния режимов гомогенизации, измельчения и азотирования на структуру и магнитные свойства сплавов на основе соединения $Sm_2Fe_{17}$. Методами металлографического и рентгеновского анализов установлено, что после проведения гомогенизирующего отжига в структуре сплавов стехиометрического и застехиометрического составов сохраняется незначительное содержание выделений первичного железа, а в сплаве достехиометрического состава – фазы, обогащенные самарием. В результате исследования гранулометрического состава порошков после размолов в различных средах в вибрационной и планетарной мельницах установлено, что при увеличении длительности измельчения средний размер частиц порошка $d_{ср}$ интенсивно снижается в течение первых 20 мин., при дальнейшем измельчении наблюдается незначительное снижение $d_{ср}$.

Исследование влияния температурных режимов азотирования на фазовый состав синтезированных порошков показало, что наибольшее содержание фазы $Sm_2Fe_{17}N_x$ (94,3 % – объемная доля) достигается при температуре азотирования 410 ºС в течение 7 часов.

Измерения магнитных гистерезисных свойств проводили на гистерезисграфе АМТ-4. Наилучшее сочетание гистерезисных свойств ($H_{cm}$= 4,2 кЭ, $B_r$=4,4 кГс (0,44 Тл)) достигнуто на образцах азотированных при температуре 440 ºС в течение 7 ч., которым соответствует максимальное содержание азота (x=2,7) в соединении $Sm_2Fe_{17}N_x$.

В работе показано, что значения коэрцитивной силы $H_{cm}$ и максимального энергетического произведения $(BH)_{max}$ зависят от температуры азотирования и среднего количества атомов азота на одну формульную единицу $Sm_2Fe_{17}$, в то время как остаточная индукция $B_r$ зависит не только от температуры азотирования, но и процентного содержания фазы $Sm_2Fe_{17}N_x$ в образцах.

**********

## СЕРИЙНЫЙ КОНТРОЛЬ ДИАМЕТРАЛЬНО НАМАГНИЧЕННЫХ КОЛЕЦ ИЗ СПЛАВА 25Х15КА В ВЫСОКОКОЭРЦИТИВНОМ СОСТОЯНИИ

**Комарьков Д.В., Голованова Н.А.**

*АО «Спецмагнит», 127238, Дмитриевское шоссе, д. 58, Москва, Россия,*
*s-magnet@mail.ru*

SERIAL CONTROL OF DIAMETRALLY MAGNETIC RINGS FROM 25H15KA ALLOY IN A HIGH-CERTAIN STATE

Komarkov D.V., Golovanova N.A.

Кольцевые магниты с радиальным намагничиванием в процессе эксплуатации вращаются с высокой скоростью. Вектор намагниченности при этом вращается в плоскости кольца вокруг его оси. Поэтому в перечень требований к готовому магниту наряду с величиной индукции в зазоре входят жесткие ограничения на ангармоничность результирующего магнитного поля (высшие гармоник должны быт подавлены). Описан метод автоматизированного контроля кольцевых магнитов с радиальной намагниченностью. С помощью датчика Холла записывается развертка магнитного поля по углам поворота магнита со скоростями 20 об/мин. Уже на уровне визуального контроля отклонения формы угловой развертки от идеальной синусоиды удается выявить некоторые наиболее крупные дефекты литой структуры, что подтверждено фрактографическим анализом. Разложение экспериментальной угловой развертки на гармоники с помощью программного пакета позволяет выявить более мелкие дефекты и установить полное соответствие магнита требованиям ТУ по величине индукции и коэффициентам ангармоничности. Изготовлен комплекс приборов и приспособлений для автоматизированного контроля, создано программное обеспечение, разработана технологическая инструкция на операцию проведения контроля. Опыт применения данной методики составляет около 10 лет. За это время не было информации об отказах готовых магнитов.

**********

## ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СПЛАВАХ СИСТЕМ FE-GA И FE-GA-RE

**Палачева В. В.[1], Бобриков И. А.[2], Балагуров А. М.[2], Головин И.С.[1]**

*[1] Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, Россия*
*[2] Лаборатория им. Франка ОИЯИ, г. Дубна, Россия*
*lera.palacheva@mail.ru*

PHASE TRANSFORMATIONS IN FUNCTIONAL ALLOYS OF FE-GA AND FE-GA-RE SYSTEMS

Palacheva V.V., Bobrikov I.A., Balagurov A.M., Golovin I.S.

The features of the formation of both metastable and equilibrium ordered phases in alloys based on Fe-Ga and Fe-Ga-rare-earth elements have been studied. The alloys of these systems belong to the class of highly magnetostrictive materials (up to 400 ppm) used in electromagnetic drives, sonars, special sensors and damping elements.

In the Fe-Ga system there is cascade of phase transformations, including the formation and dissolution of ordered phases upon heating, cooling, or isothermal aging. The type and kinetics of phase transformations depends on the composition of alloys, including microalloying by rare earth elements. Phase transformations fundamentally affect the mechanical and functional properties of Fe-Ga alloys.

According to the equilibrium diagrams, the alloys based on the $Fe_3Ga$ composition have A1, A2, A3, B2, $D0_3$, $D0_{19}$ and $L1_2$ structures as a function of temperature. Low-temperature transformations in this system are very difficult, which leads to the preservation at room temperature of high-temperature phases (quenching) and the possibility of their decay during subsequent heating (aging). In practically all works it is noted that the maximum functional properties are achieved with a content of about 19 and 27% Ga, but they in turn depend on the treatment conditions of the alloys.

Исследованы особенности формирования как метастабильных, так и равновесных упорядоченных фаз в сплавах на основе систем Fe-Ga и Fe-Ga-редкоземельные элементы. Сплавы указанных систем

принадлежат к классу высоко магнитострикционных (до 400 ppm) материалов, используемых в электромагнитных приводах, сонарах, сенсорах специального назначения и элементах демпфирования.

В системе Fe-Ga имеет место каскад фазовых превращений первого и второго рода, включая образование и растворение упорядоченных фаз при нагреве, охлаждении или изотермической выдержке. Тип и кинетика фазовых превращений зависит от состава сплавов, в том числе от микролегирования редкоземельными элементами. Фазовые превращения кардинально влияют на механические и функциональные свойства Fe-Ga сплавов.

Согласно равновесным диаграммам сплавы на основе состава $Fe_3Ga$ в зависимости от температуры имеют A1, A2, A3, B2, $D0_3$, $D0_{19}$ и $L1_2$ структуры. Низкотемпературные превращения в этой системе сильно затруднены, что приводит к сохранению при комнатной температуре высокотемпературных фаз (закалка) и возможности их распада при последующем нагреве (старение) [1]. Практически во всех работах отмечается, что максимальные функциональные свойства достигаются при содержании порядка 19 и 27%Ga, однако они в свою очередь зависят от режимов обработки сплавов [2-6].

В настоящей работе систематически изучены кинетика и механизмы фазовых превращений в двойных Fe-Ga сплавах и в многокомпонентных сплавах Fe-Ga-Tb, с использованием комплекса методов физического материаловедения (рентгеновская дифракция (XRD), сканирующая электронная микроскопия с приставкой для EBSD анализа (SEM-EBSD); оптическая микроскопия (LM); магнито-силовая микроскопия (MFM); дифференциальная сканирующая калориметрия (DSC); вибрационный магнитометр (VSM), измерение внутреннего трения на динамическом механическом анализаторе (DMA), измерение магнитострикции с особым акцентом на исследования структур и фазовых превращений методом *in situ* дифракции нейтронов [7].

Изотермический отжиг сплава $Fe_3Ga$ при 400°C был использован для получения микроструктуры, позволяющей провести анализ кинетики фазовых превращений в хорошо контролируемых условиях. Установлено, что изотермический отжиг влечет образование микроструктуры с определенным соотношением метастабильной оцк и равновесной гцк фаз, имеющими разные магнитные свойства. В зависимости от соотношения этих фаз, значения магнитострикции сплава варьируются: $\lambda_S$ от +100 до -50 ppm, включая $\lambda_S = 0$. [8]. Такие свойства, как регулируемая магнитострикция, значения которой будут меняться от положительных рекордных значений для сплавов на основе железа, до негативных значений, включая нулевую магнитострикцию в зависимости от структуры сплавов, позволяет создать материал типа естественный композит с помощью различных режимов термической обработки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Q. Z. Chen, A. H. W. Ngan, B. J. Duggan. Journal of Materials Science 33 (1998) 5405-5414.
2. A.E. Clark, J.B. Restorff, M. Wun-Fogle, T.A. Lograsso, D.L. Schlagel, IEEE Trans Magn 2000; 36(5): 3238.
3. A.E. Clark, M. Wun-Fogle, J.B. Restorff, T.A. Lograsso, J.R. Cullen, IEEE Trans Magn 2001; 37(4): 2678.
4. A.E. Clark, K.B. Hathaway, M. Wun-Fogle, J.B. Restorff, T.A. Lograsso, Keppens V.M., et al. J Appl Phys 2003; 93(10): 8621.
5. E.M. Summes, T.A. Lograsso, M. Wun-Fogle, Journal of Materials Science, 42 (2007) 9582-9594.
6. G.W. Smith, J.R. Birchak, J Appl. Phys. 1968, 39(5), 2311-5.
7. I.S. Golovin, A.M. Balagurov, V.V. Palacheva, I.A. Bobrikov, V.B Zlokazov. Materials and Design 98 (2016) 113-119.
8. V.V. Palacheva, A. Emdadi, F. Emeis, I.A. Bobrikov, A.M. Balagurov, S.V. Divinski, G. Wilde, I.S. Golovin. Acta Materialia 130 (2017) 229-239.

**********

**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ TB-CO-CU В ОБЛАСТИ СУЩЕСТВОВАНИЯ СОЕДИНЕНИЯ $TB_3$(CO, CU)**

**Прокофьев П.А.[1,2], Кольчугина Н.Б.[1], Бурханов Г.С.[1], Лукин А.А.[2], Кошкидько Ю.С.[1,3], Scotnicova K.[4], Cegan T.[4], Zivotsky O.[4], Kursa M.[4]**

*[1] Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия, e-mail: natalik014@yandex.ru, pav3387@yandex.ru*

*[2] "АО Спецмагнит", Москва, Россия, e-mail: lukinaalukin@mail.ru*

*[3] Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, Wroclaw, Poland, EU*

*[4] Vysoka Skola Banska – Technical University of Ostrava, Czech Republic, EU, e-mail: Katerina.Skotnicova@vsb.cz*

PHASE EQUILIBRIA IN THE TB-CO-CU SYSTEM IN THE REGION OF EXISTENCE OF $TB_3$(CO, CU)

Prokofev P.A.[1,2], Kolchugina N.B.[1], Burkhanov G.S.[1], Lukin A.A.[2], Koshkid'ko Y.S.[1,3], Skotnicova K.[4], Cegan T.[4], Zivotsky O.[4], Kursa M.[4]

Previously, it has been shown that the use of additions of hydrides of rare-earth elements (R) [1] or intermetallic compounds with high R [2] content during the process cycle to basic low-alloy alloys such as Nd-Fe-B is effective for increasing hysteresis properties. It has been shown [3] that the hysteresis characteristics of sintered Nd-Fe-B magnets can be increased due to the use of hydrides of $Tb_3$(Co, Cu)Hx compound.

The aim of this work is to study the structure of the $Tb_3Co_{0.6}Cu_{0.4}$ alloy and to construct the isothermal section of the Tb-Co-Cu diagram in the $Tb_3$(Co, Cu) compound existence region.

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 $Tb_3(Co,Cu)H_x$.

Целью настоящей работы является изучение структуры сплава $Tb_3Co_{0.6}Cu_{0.4}$ и построение изотермического сечения диаграммы Tb-Co-Cu в области существования соединения $Tb_3$(Co,Cu).

После гомогенизирующего отжига сплав изучался методами оптической и сканирующей электронной микроскопии. Установлено, что сплав обладает не однофазной структурой, представленной регулярными включениями глобулярной и лепестковой формы. По данным локального анализа определен стехиометрический и химический состав, присутствующих фаз-включений. По данным рентгеноструктурного анализа установлено, что в присутствующих фазах-включениях сохраняется тип кристаллической решетки при частичном замещении Co/Cu. Проведены измерения магнитных свойств сплава $Tb_3$(Co,Cu) в интервале температур 4,2 – 300К. Определены температуры магнитных превращений для присутствующих структурных составляющих. По данным магнитных измерений установлено присутствие Tb в изучаемом сплаве. Сплав изучался методами ДТА. Установлено, что кристаллизация сплава начинается с выпадения первичных кристаллов TbCu. Дальнейшая кристаллизация сплава происходит по механизмам перитектических реакций. На основании РФА, ДТА и сканирующей электронной микроскопии построено изотермическое сечение диаграммы Tb-Co-Cu при 600°C в области существования соединения $Tb_3$(Co,Cu) (рисунок 1).

1 Исследована микроструктура сплава методами оптической микроскопии, определен локальный химический состав присутствующих фаз. Определены концентрационные пределы растворимостей Co/Cu в присутствующих фазах.

2 Проведен рентгеноструктурный анализ сплава с применением программного обеспечения PowderCell. В сплаве присутствуют фазы $Tb_3$(Co, Cu), Tb(Co,Cu), $Tb_{12}(Co,Cu)_7$, не претерпевающие изменения кристаллической решетки при растворении Co/Cu в указанных концентрационных диапазонах.

3 Изучена температурная зависимость намагниченности образца сплава в интервале температур 4,2-300К. Установлено присутствие Tb в сплаве. Определены температуры магнитных превращений присутствующих фаз.

4 Построенное изотермическое сечение системы Tb-Co-Cu при 600°C. Описаны стадии кристаллизации сплава на основании ДТА.

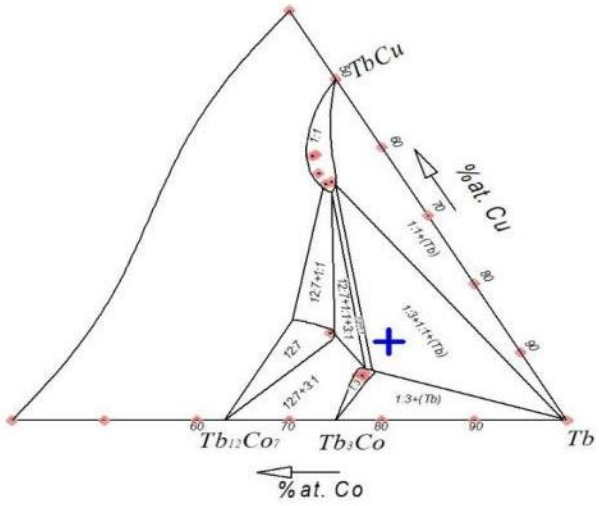



Рис 1. Изотермическое сечение системы Tb-Co-Cu при 600°C.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение №. 14.616.21.0093 (уникальный идентификационный номер RFMEFI61618X0093) и Министерства образования, молодежи и спорта Чешской Республики, № проекта. LTARF18031. Работа проводилась в рамках государственного задания Федерального агентства по научным организациям (тема № 007-00129-18-00).*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. А.А. Лукин А.А., Кольчугина Н.Б., Бурханов Г.С., Клюева Н.Е., Скотницева К. Ж. ФиХОМ, 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.

**********

## ИССЛЕДОВАНИЯ МАГНИТНЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК ДЛЯ ЗАПИСИ И ХРАНЕНИЯ ИНФОРМАЦИИ СО СВЕРХВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТЬЮ

**Валиуллин А.А.[1], Камзин А.С.[2], Тагиров. Л.Р.[1], Зарипова Л.Д.[1]**

*[1] Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия*

*[2] Физико-техничский институт им. А.Ф.Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия*

*fess98@rambler.ru*

RESEARCHING OF PROPERTIES OF MAGNETIC THIN FILMS FOR RECORDERS AND STORAGE DEVICES WITH ULTRA-HIGH DENSITY

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

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

Многие исследования магнитных материалов, связанные с созданием тонких пленок, направлены на повышение плотности магнитной записи информации. Повышение плотности записи достигается за счет минимизации размеров зерен. Однако, дальнейшему уменьшению размеров гранул

препятствуют возникновение суперпарамагнитного эффекта и обменное взаимодействие между гранулами. [1]. Для преодоления этих ограничений изучены различные способы создания специальных структур и получены следующие результаты:

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

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

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

4. В трехслойных пленках $L1_0$ FePt / Fe / Ta, в которых слой Ta толщиной 2 nm нанесен для предотвращения коррозии, изучены магнитные свойства, структура и процессы перемагничивания. На основании экспериментальных данных, анализа кривых размагничивания и остаточной намагниченности установлено, что при толщинах магнитомягкого слоя Fe менее 3 nm обменное взаимодействие между слоями FePt и Fe сильнее, чем когда толщина слоя Fe больше 3 nm. Мессбауэровские исследования показали, что минимальное отклонение магнитных моментов (θ) от нормали к поверхности многослойной структуры наблюдается, когда толщина слоя Fe составляет 1 nm.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. A.C. Камзин, J.W. Cao, F.L. Wei, A.A. Валиуллин, Л.Д. Зарипова. Физика твердого тела, 2017, 59, 999-1005.

**********

## ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НИЗКОКОБАЛЬТОВЫХ МАГНИТОТВЁРДЫХ FE-CR-CO СПЛАВОВ

**Вомпе Т.А., Миляев И.М., Лысенков А.С., Титов Д.Д.**

*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова*
*Российской академии наук, Москва, Россия*
tvompe@imetran.ru

HEAT TREATMENT AND MAGNET PROPERTIES OF HARD MAGNETIC FE-CR-CO ALLOYS WITH LOW CO CONTENT

Vompe T.A., Milyaev I.M., Lysenkov A.S., Titov D.D.

Магнитотвёрдые материалы используют для производства постоянных магнитов, в гистерезисных электродвигателях и в носителях магнитной записи.

Сплавы Fe-Cr-Co, содержащие 15 и более масс. % кобальта, хорошо изучены и выпускаются промышленно. Современные научные работы направлены на исследование сплавов с содержанием кобальта менее 15 масс. %. При термической обработке низкокобальтовых сплавов возрастает время, которое необходимо для получения высоких значений магнитных свойств. Однако не смотря на более продолжительную термическую обработку, сплавы обладают лучшей пластичностью и замедленной кинетикой фазовых превращений, что позволяет улучшить воспроизводимость магнитных и механических свойств.

Целью данной работы является изучение влияния термической обработки на уровень магнитных свойств низкокобальтовых магнитотвёрдых сплавов системы Fe-Cr-Co. В качестве материалов для исследования были выбраны магнитотвёрдые сплавы Fe-26%Cr-8%Co-3%Mo-0,5%Si и Fe-28%Cr-7%Co-2%Mo-0,5%Si. Образцы получали методом порошковой металлургии. Метод порошковой

металлургии позволяет повысить коэффициент использования металла и снизить трудоемкость изготовления магнитов.

Образцы изучали в анизотропном состоянии после термомагнитной обработки, которую проводили в лабораторной печи с панцирным электромагнитом в магнитном поле более 240 кА/м. Термическую обработку проводили в лабораторных печах муфельного типа ПЛ 10/12,5. Магнитные гистерезисные свойства (Br, Hc, (BH)max) измеряли на гистерезисграфе Permagraph L EP-3. При обработке результатов экспериментов применяли метод планирования эксперимента и использовали программы Statgraphics Plus 5.0 и Statistica 10.

Для сокращения цикла термической обработки в работе низкокобальтовые сплавы легировали молибденом, который является α - образующим и сильным σ - образующим элементом, не создает конкурирующий процесс типа Fe-Mo, замедляющий формирование высококоэрцитивного состояния [1].

Методами рентгеноструктурного и дилатометрического анализа, а также измерением твердости было определено фазовое состояние сплавов в интервале температур 500 – 1300 °С. Твердость после отпуска в интервале температур 550 – 600 °С выше, чем после закалки от температуры 1300 °С из-за протекающего в α – фазе процесса расслоения.

Наличие σ - фазы в исследуемых магнитотвёрдых сплавах после отпуска при разных температурах в течение 30 минут не было обнаружено. Данные о температурных интервалах фазовых превращений были использованы при выборе режимов термической и термомагнитной обработок.

В качестве параметров, оказывающих влияние на уровень магнитных гистерезисных свойств, на основании результатов предварительных экспериментов была выбрана температура начала ТМО и скорость охлаждения сплава в магнитном поле.

Все образцы закаливали в воде от температуры 1250 °С в течение 15 минут. Затем образцы нагревали до температуры 700-720 °С и охлаждали в магнитном поле с заданной температуры с выбранной критической скоростью охлаждения до температуры 600 °С. Дальнейшее охлаждение проводили без магнитного поля до температуры 500 °С со скоростью 8 °С/ч.

Были получены уравнения регрессии в виде зависимости магнитных гистерезисных свойств (Br, Hc, (BH)max) от факторов термической обработки для всех исследуемых сплавов. Включение после основной обработки дополнительного низкотемпературного отпуска в интервале температур от 500 °С до 420 °С приводит в среднем к росту коэрцитивной силы до 1,3 раза, а максимального энергетического произведения до 1,5 раз.

*Работа выполнялась по государственному заданию № 007-00129-18-00.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. И.М. Миляев, А.И. Миляев, В.С. Юсупов Металлы, 2009, 3, 83-86.

**********

## ВЛИЯНИЕ ЗАКАЛКИ ИЗ ЖИДКОГО СОСТОЯНИЯ И АЗОТИРОВАНИЯ НА МАГНИТНЫЕ ГИСТЕРЕЗИСНЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ $(ND_{1-X}CE_X)(FE_{0.75}CO_{0.25})_{11}TI$ (ГДЕ $0 \le X \le 0.3$)

**Железный М.В.[1], Щетинин И.В.[1], Савченко А.Г.[1], Базлов А.И.[1], Занаева Э.Н. [1], Вербецкий В.Н.[2]**

*[1]Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, Ленинский проспект, д. 4, Москва, Россия,*

*[2]МГУ им. М.В. Ломоносова, 119991, ул. Ленинские горы, д.1, Москва, Россия*

markiron@mail.ru

THE EFFECT OF MELT-SPINNING AND NITRIDING ON THE HYSTERETIC MAGNETIC PROPERTIES OF ALLOYS $(ND_{1-X}CE_X)(FE_{0.75}CO_{0.25})_{11}TI$ ($0 \le X \le 0.3$)

Zheleznyi M.V., Shchetinin I.V., Savchenko A.G., Bazlov A.I., Zanaeva E.N., Verbetsky V.N.

Structural transformations and hysteretic magnetic properties of rapidly quenched alloys (Nd, Ce)$(Fe_{0.75}Co_{0.25})_{11}Ti$ after nitriding are considered. Nitriding and increasing the cerium content in the investigated alloys lead to an increase in the values of the hysteretic magnetic properties.

В работе [1] показано, что согласно теоретическим расчетам из первых принципов магнитотвердые материалы на основе интерметаллических соединений $R(Fe, M)_{12}$ (где R – Nd или Ce, M – Ti или Co) со структурным типом $ThMn_{12}$ обладают высокими значениями спонтанной

намагниченности насыщения, температуры Кюри, константы и поля одноосной магнитокристаллической анизотропии. При этом закалка из жидкого состояния сплава $NdFe_{11}Ti$ при оптимальной скорости вращения закалочного барабана приводит к получению однофазного состояния с дисперсной структурой: средний размер зёрен составлял около 120 нм [2]. Частичное замещение ионов неодима ионами церия в соединении $NdFe_{11}Ti$ приводит к повышению основных магнитных гистерезисных свойств [3].

В связи с этим, исследование структурных превращений и магнитных свойств сплавов $(Nd_{1-x}Ce_x)(Fe_{0.75}Co_{0.25})_{11}Ti$ (где $0 \leq x \leq 0.3$), подвергнутых закалке из жидкого состояния, с последующим азотированием является актуальной задачей.

В работе получены сплавы методом дугового плавления в атмосфере аргона с последующей закалкой из жидкого состояния, которую проводили на установке для спиннингования расплава DVX-II. Затем образцы подвергались процессу гидрирования-дегидрирования при температуре 200 ºС с дальнейшим азотированием при давлении 15 атм. и температуре 430 ºС в течение 40 часов. Элементный состав образцов определялся на рентгенофлуоресцентном спектрометре с волновой дисперсией Rigaku ZSX Primus II, рентгеноструктурные исследования проводились на дифрактометре Rigaku Ultima IV ($CoK_\alpha$ – излучение) с помощью программного обеспечения Rigaku PDXL 2. Микроструктура литых сплавов исследовалась с помощью сканирующего электронного микроскопа TescanVega 3SB, оснащенного приставкой для энергодисперсионного элементного микроанализа. Магнитные гистерезисные свойства образцов были определены с помощью вибрационного магнетометра VSM-250 во внешнем магнитном поле напряженностью 20 кЭ.

В результате исследований установлено, что сплавы после закалки из жидкого состояния на медный барабан, который вращался с линейной скоростью 30 м/с, содержали до 90% основной магнитотвердой фазы с кристаллической решеткой $ThMn_{12}$ (*I4/mmm*), при этом средний размер зерен составил 100-150 нм. Азотирование и повышение содержания церия в закаленных из жидкого состояния сплавах $(Nd_{1-x}Ce_x)(Fe_{0.75}Co_{0.25})_{11}Ti$ приводят к увеличению значений основных магнитных гистерезисных свойств.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства Образования и Науки Российской Федерации в рамках гранта Президента Российской Федерации для поддержки молодых российских ученых (грант № МК-3616.2017.2).*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

[1] Körner, Krugel, Elsässer. Sci. Rep, 2016, 6, 24686.

[2] Железный М.В., Горшенков М.В., Щетинин И.В., Савченко А.Г. и др. Структура и магнитные свойства сплавов $NdFe_{11}Ti$, полученных методом закалки из жидкого состояния и химико-термической обработкой. Сборник тезисов «XXI Международной конференции по постоянным магнитам» (МКПМ-2017), г. Суздаль, 18-22 сентября 2017 г. – С. 70.

[3] М.В. Железный, И.В. Щетинин, А.Г. Савченко, А.И. Базлов, Э.Н. Занаева Структура и магнитные свойства сплавов $(Nd_{1-X}Ce_x)Fe_{11}Ti$ (где $0 \leq x \leq 0{,}3$), полученных методом закалки из жидкого состояния // Сборник тезисов XXIII Международная конференции «Новое в магнетизме и магнитных материалах» (НМММ-XXIII), г. Москва, МИРЭА, 30 июня – 5 июля 2018 г. – С.

**********

## APPLICATION OF $HoH_2$ HYDRIDE FOR IMPROVING THE HYSTERETIC PROPERTIES OF Pr-Fe-B MAGNETS AT LOW TEMPERATURES

**Kolchugina N.B. [1], Lukin A.A. [1], Burkhanov[1] G.S., Koshkid'ko Yu.S.[1,3], Skotnicova K.[4], Kursa M. [4], Dormidontov N.A. [1], Cegan T.[4], Mikhailova A.B. [1]**

*[1]Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, RAS, Moscow, 119334 Russia*

*[2]JSC SPETSMAGNIT, Moscow, 127238 Russia*

*[3]Institute of Low Temperature and Structure Research, PAS, Wroclaw, Poland*

*[4]Vysoka Scola Banska, Technical University of Ostrava, Ostrava-Poruba, 70833 Czech Republic*

*natalik014@yandex.ru*

Currently, processes named as grain boundary diffusion and grain boundary restructuring are widely used as approaches which allow one to improve hysteretic properties of Nd-Fe-B-based magnets, namely, to

enhance the coercivity and reduce the heavy rare-earth consumption of Nd–Fe–B sintered magnets simultaneously. Some progresses have been made in efforts to introduce heavy rare-earth metals (REMs) in the form of hydrides. In recent years, permanent magnets based on $(Nd,Pr)_2Fe_{14}B$ compound are of interest for investigators owing to the possibility to use these magnets at low and cryogenic temperatures. In contrast to $Nd_2Fe_{14}B$ compound (at 135 K, the easy-magnetization axis anisotropy changes to easy-axis cone anisotropy), the $Pr_2Fe_{14}B$ compound does not undergo the spin-reorientation transition, and the natural increase in the hysteretic parameters with decreasing temperature can be adequately used. In the present study, we investigate the effect of $HoH_2$ hydride addition on the hysteresis loop parameters of sintered Pr-Fe-Ti-Al-Cu-B magnets. The magnets were prepared by traditional powder metallurgy technology, and 3 wt % $HoH_2$ was added to the main powder at the fine-milling stage. The magnets demonstrate the monotonic increase in all hysteretic parameters with decreasing temperature up to 4.2 K. The structure of the magnets was studied in detail by scanning electron microscopy (SEM/EDX) and the formation of so-called "core-shell" structure was demonstrated (Fig. 1), which is assumed to favor the marked improvement of hysteretic properties of Pr-Fe-B-based magnets. The coercive force and maximum energy product at 4.2 K are 5420 kA/m and $(BH)_{max}$ = 352 kJ/m$^3$.

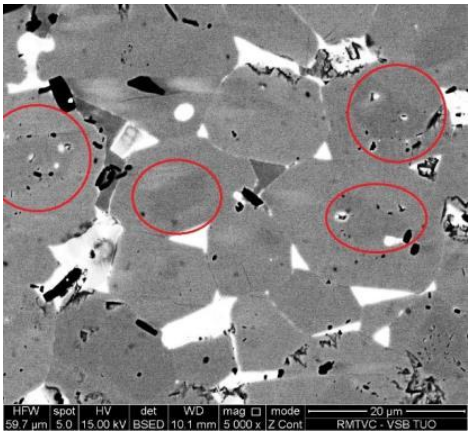



Fig. 1. Microstructure (SEM) of Pr-Fe-B magnet prepared with 3 wt% $HoH_2$ hydride.

*This study was supported within the project "Development of physico-chemical and engineering foundations for the initiation of innovative resources-economy technology of high-power and high-coercivity (Nd,R)-Fe-B (R = Pr, Tb, Dy, Ho) low-REM permanent magnets" (projects by LTARF18031 and by Ministry of Science and Education of RF, no. 14.616.21.0093 (the unique identification number RFMEFI61618X0093)).*

**********

## EFFECT OF $Tb_3Co_{0.6}Cu_{0.4}$ ADDITION ON MICROSTRUCTURE AND PHASE COMPOSITION OF LOW-REM Nd-Fe-B SINTERED MAGNET

**Skotnicova K. [1], Burkhanov G. S. [2], Cegan T.[1], Kolchugina N. B.[2], Lukin A. A. [3], Zivotsky O.[1], Jurica J. [1] Prokofev P. A. [2,3], Kursa M.[1], Koshkid'ko Yu. S. [2,4]**

*[1]Vysoka Skola Banska, Technical University of Ostrava, Ostrava-Poruba, 70833 Czech Republic*
*[2]Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, RAS, Moscow, 119334 Russia*
*[3]JSC SPETSMAGNIT, Moscow, 127238 Russia*
*[4]Institute of Low Temperature and Structure Research, PAS, Wroclaw, Poland*
Katerina.Skotnicova@vsb.cz

High-performance permanent magnets are key materials in the electric power system and indispensable for the future success of environmentally beneficial technologies. The magnetic characteristic of sintered Nd-Fe-B magnets are highly sensitive to their microstructure and phase composition. This paper is focused on the coercivity enhancement of the near-stoichiometric $Nd_2Fe_{14}B$ magnet by the optimizing microstructure, which included the application of the hydrogenated $Tb_3Co_{0.6}Cu_{0.4}$ addition and the processes of grain

boundary diffusion and grain boundary structuring. The base alloy having the composition Nd-24.0, Pr-6.5, Dy-0.5, B-1.0, Al-0.2, Fe-balance was prepared by strip-casting technique and subjected to hydrogen decrepitation during heating to 270 °C in a hydrogen flow at a pressure of 0.1 MPa and subsequent 1 h holding at this temperature [9]. The $Tb_3Co_{0.6}Cu_{0.4}$ alloy was prepared by arc melting of starting components in an argon atmosphere on a water-cold copper bottom using a non-consumable tungsten electrode. The ingot was subjected to homogenizing annealing at 600 °C for 90 h and subjected to hydrogen decrepitation of the same conditions as base alloy (strip-casting). Hydrogenated $Tb_3Co_{0.6}Cu_{0.4}$ powder was added to matrix Nd-Fe-B powder during mechanical activation. The microstructure, phase composition and REM distribution were investigated by SEM/EDX method. It was found that the main matrix phase is based on $(Nd, Pr, Tb)_2Fe_{14}B$ (total amount of REM ~ 30 wt.%). Different types of Nd-rich phases were identified, which differed mainly in Co, Cu and Tb contents. The coercive force $_jH_c$ of magnet with 2 wt. hydrogenated $Tb_3Co_{0.6}Cu_{0.4}$ after optimal heat treatment 500°C 2h is 1336kA/m. However, when studying the structure-sensitive parameter (the influence of low-temperature heat treatments to the coercive force $_jH_c$) of the sintered magnet contain 2 wt.% of $Tb_3Co_{0.6}Cu_{0.4}$ addition was found the increase in the coercive force up to 1480 kA/m after low-temperature stepped heat treatment: 20 °C → (40 min) → 500 °C (20 min) → (6 h) → 400 °C (10 min).This phenomenon is not typical of sintered Nd-Fe-B magnets, which usually demonstrates the drop (or constancy) of the coercive force after low-temperature heat treatments at 350-450 °C. This fact can be related to the course of phase and structural transformations in the grain boundary phase enriched in the REM and containing copper and cobalt.

*This study was supported within the project "Development of physico-chemical and engineering foundations for the initiation of innovative resources-economy technology of high-power and high-coercivity (Nd,R)-Fe-B (R = Pr, Tb, Dy, Ho) low-REM permanent magnets" (projects LTARF18031 and Ministry of Science and Education of RF, no. 14.616.21.0093 (the unique identification number RFMEFI61618X0093)).*

**********

**ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРОШКОВ ДЛЯ МАГНИТОВ НА ОСНОВЕ СПЛАВА $(Sm,Zr)(Co,Cu,Fe)_Z$.**

**Дормидонтов Н.А.[1], Бурханов Г.С.[1], Кольчугина Н.Б.[1], Дормидонтов А.Г.[2] Милов Ю.В.[2]**

*[1]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Москва, Россия ontip@mail.ru*

*[2]ООО «МЭМ»,Москва, Россия doremi.andr@gmail.com*

PREPARATION AND STUDY OF POWDERS FOR $(Sm,Zr)(Co,Cu,Fe)_Z$-BASED MAGNETS.

Dormidontov N.A., Burkhanov G.S., Kolchugina N.B., Dormidontov A.G. Milov Yu.V.

Сегодня уровень ведущих отраслей промышленности, как и достижения в разработке и производстве постоянных магнитов взаимно дополняют и стимулируют развитие друг друга. Авиа-космическую отрасль, ВПК, нефтедобычу, энергетику, ядерную промышленность и др. не возможно представить без оборудования, аппаратов, приборов и устройств на постоянных магнитах, не говоря уже о электронной и приборостроительной отраслях.

Среди довольно широкой гаммы типов коммерческих постоянных магнитов особое место занимают магниты на основе сплавов $(Sm,Zr)(Co,Cu,Fe)_Z$. Немного уступая магнитам типа NdFeB в остаточной индукции при комнатной температуре, они обладают рекодными показателями по температурной и временной стабильности магнитного потока, работоспособны в самом широком интервале температур и обладают великолепной коррозионной стойкостью.

Необходимая для реализации высококоэрцитивного состояния сплавов типа $(Sm,Zr)(Co,Cu,Fe)_Z$ гетерофазность приводит к довольно уникальным процессам при производстве из них собственно порошковых магнитов.

Основными технологическими операциями при производстве постоянным редкоземельных магнитов $(Sm,Zr)(Co,Cu,Fe)_Z$ являются: получение сплава из чистых компонентов и лигатур (переплав), его измельчение (дробление и размол), формование порошка в магнитном поле (получение текстурованных заготовок), уплотнение заготовок механически (прессование) и термически (спекание), термическая обработка (закалка, изотермический и политермический отжиг), механическая обработка и намагничивание.

Целью настоящей работы является исследование и оптимизация процессов получения порошков сплавов $(Sm,Zr)(Co,Cu,Fe)_Z$ для последующего использования в производстве спеченных постоянных

магнитов.

Измельчение порошковых материалов проводилось в защитной среде азота при грубом измельчении (<500 мкм), а так же в этиловом спирте-ректификате при тонком измельчении в планетарной шаровой мельнице, для предотвращения окисления.

Параметры и морфология порошков контролировались по удельной поверхности БЭТ-методикой (TriStar 3000, Mictimeritics) и визуально при различных увеличениях (РЭМ JEOL-JAMP-9500F). Магнитные свойства исследовались на текстурованных образцах методом магнитометра с вибрирующим образцом.

Порошки сплава (Sm,Zr)(Co,Fe,Cu)z в литом состоянии имеют осколочную неправильную форму частиц и, судя по поверхности изломов, с преимущественно хрупким характером разрушения. При больших временах размола резко возрастает количество мелких частиц, обволакивающих крупные частицы и создающих «бархатистый» эффект внешнего вида – Рисунок 1. Конгломераты крупных частиц в окружении мелких довольно устойчивы и затрудняют анализ распределения частиц по размерам седиментационными и лазерными, сухими, и «мокрыми» методиками.

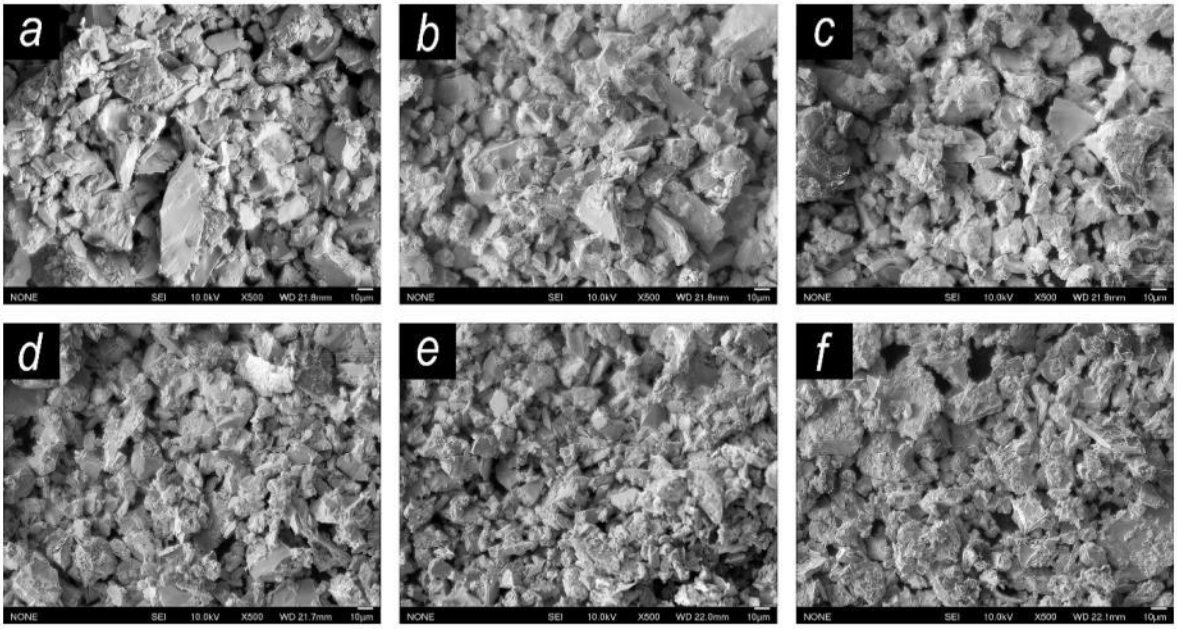



Рис. 1. Морфология (РЭМ) порошков сплава (Sm,Zr)(Co,Cu,Fe)z после измельчения сплава в течение 2 (a), 4 (b), 5 (c), 6 (d), 7 (e) и 8 мин (f).

Как видно из рисунка 2 средний диаметр частиц порошка с определенного периода помола асимптотически стремиться к некоторой величине. Данный эффект связан прежде всего с размером мелющих тел, свойствами измельчаемого материала и вязкостью среды размола – протектора окисления порошка.

Магнитные свойства порошков довольно наглядно отзываются при наступлении периода замедления темпов измельчения. Кривые размагничивания текстурованных порошков для некоторых времен размола приведены на рисунке 3.

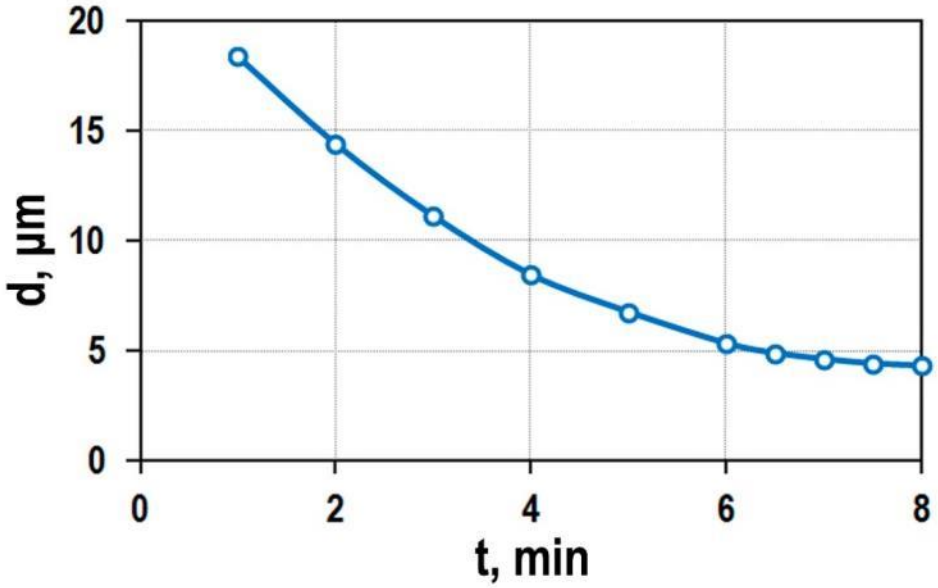



Рис.2. Средний диаметр частиц порошка сплава (Sm,Zr)(Co,Cu,Fe)z в зависимости от времени измельчения сплава.

Все проанализированные порошки изготовлены из сплава одной выплавки, следовательно, характеризуются одним значением величины $\sigma_S$. Как видно, с увеличением времени размола возрастает прямоугольность петли гистерезиса, что сопровождается повышением параметров остаточной намагниченности и коэрцитивной силы ($\sigma_R$ и $H_C$, соответственно). С определенного предела прямоугольность петли и остаточная намагниченность $\sigma_R$ начинают снижаться, при продолжающемся росте величины $H_C$.

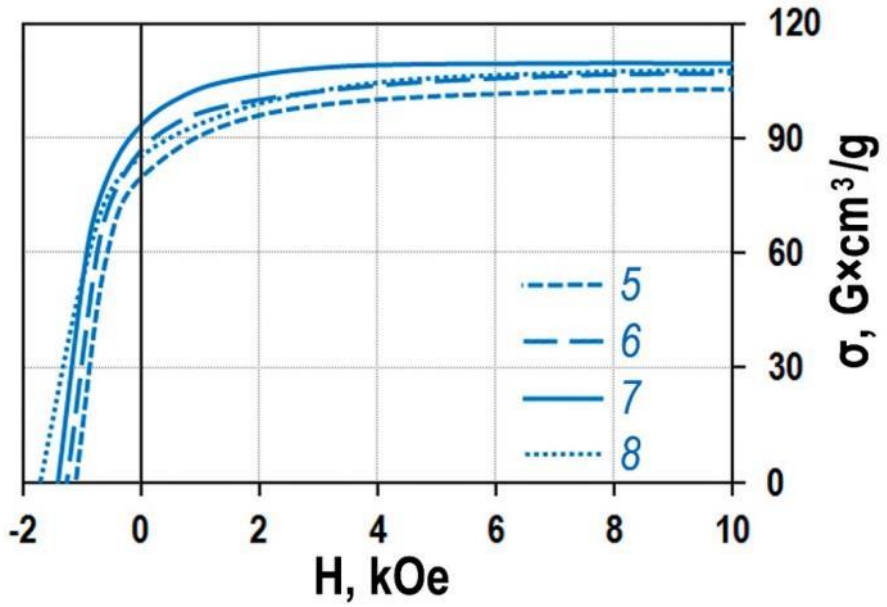



Рис. 3. Размагничивающие части полных петель гистерезиса порошков сплава $Sm_{0,84}Zr_{0,16}(Co_{0,70}Cu_{0,07}Fe_{0,23})_{6,25}$, свободно ориентированных в магнитном поле после измельчения 5, 6, 7 и 8 мин.

Подобное изменение магнитных параметров свободно текстурованных порошков связано с конкурирующими процессами возрастания в общей массе доли магнитоодноосных частиц, увеличения степени наклепа кристаллов, рост конгломератов мелких частиц вокруг более крупных и снижение момента поворота частиц вдоль силовых линий внешнего магнитного поля, при уменьшении среднего размера каждой частицы.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта 18-33-01070.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. K.J.Strnat. Rare earth cobalt permanent magnets. Handbook of Ferromagnetic Materials, V.4, 1988, P.131-209

2. K. Kumar RETM5 and RE2TM17 permanent magnets development. J . AppL Phys. 63 (6), 1988, R13-R57

**********

**ТЕМПЕРАТУРНАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ МАГНИТОВ (Nd,R)-(Fe,Co,M)-B**

**Бурханов Г.С.[1], Лукин А.А.[2], Кольчугина Н.Б.[1], Кошкидько Ю.С.[1,3], Скотницова К.[4]**

*[1]Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, 119334 Россия*

*[2]АО «СПЕЦМАГНИТ», Москва, Россия*

*[3]Институт низких температур и структурных исследований, ПАН, Вроцлав, Польша*

*[4]Высока Школа Банска, Технический университет Остравы, Острава-Поруба, Чешская Республика, natalik014@yandex.ru*

TEMPERATURE STABILITY OF (Nd,R)-(Fe,Co,M)-B MAGNETS

Burkhanov G.S., Lukin A.A., Kolchugina N.B., Koshkid'ko Yu.S., Skotnicova K.

The aim of the present study is to optimize the composition and heat treatment conditions of Nd-Fe-B alloys in order to decrease the reversible temperature coefficient of induction (**α**) to values corresponding to those of Sm-Co-type magnets. The following magnetic parameters were reached for the $\{(Nd,Pr)_{0.7}(Dy,Tb,Ho)_{0.3}\}_{14}$ $(Fe_{0.72}Co_{0.28})_{bal.}(Al,Ga,Cu)_{1.2}B_7$ composition: : $\boldsymbol{B}_r$ = 10.2 kG, $_j\boldsymbol{H}_c$ =20,5 kOe, $\boldsymbol{H}_k$ =17,2 kOe, $\boldsymbol{BH}_{max}$ = 25 MG Oe·Э, **α** = -0,04 (T=-60-+100$^0$C).

Спеченные магниты на основе интерметаллического соединения $Nd_2Fe_{14}B$, благодаря высоким значениям магнитных параметров ($\boldsymbol{BH}_{max}$, $\boldsymbol{B}_r$ и $_j\boldsymbol{H}_c$) нашли широкое применение в технике. Для снижения обратимого температурного коэффициента магнитной индукции, обусловливающего стабильность магнитной индукции в интервале температур: -60$^0$C - +100$^0$C, сплавы одновременно легируют такими элементами, как Dy, Tb, Pr (до 20 масс. %) и Co (до 25 масс. %).

Целью данной работы является оптимизация состава сплава на основе Nd-Fe-B и условий его термообработки для снижения обратимого температурного коэффициента магнитной индукции (**α**), до уровня величин, соответствующих спеченным магнитам на основе Sm-Co сплавов (-0.04 %/$^0$C).

Выплавка исходных сплавов следующего химического состава (ат. %): $\{(Nd,Pr)_{1-x}(Dy,Tb,Ho)_x\}_{13.5-15.0}(Fe_{1-y}Co_y)_{bal.}(Al,Ga,Cu)_{0.8-1.2}B_{6-8}$, осуществлялась в вакуумной индукционной печи из чистых шихтовых материалов в среде особо чистого аргона с последующей разливкой в медную щелевую (20 мм) водоохлаждаемую изложницу. Контроль химического состава осуществляли с помощью атомно-эмиссионной спектроскопии. Сплав был подвергнут гидридному диспергированию в протоке сухого водорода при 100$^0$C в течение 1 часа с последующим тонким помолом в вибрационной мельнице в среде изопропилового спирта в течение 50 мин. до среднего размера частиц 3 мкм. После прессования и предварительного спекания при T=1060$^0$C (2 часа) заготовка повторно подвергалась гидридному диспергированию с последующим совместным тонким размолом с добавкой $PrH_2$ (2 масс.%). После прессования в поперечном магнитном поле и спекания при T=1100$^0$C (2 часа) с последующей термообработкой в вакууме: 900$^0$C, 2 часа и медленным охлаждением до 500$^0$C и выдержкой при этой температуре 1 час. Охлаждение до комнатной температуры осуществляли вместе с печью (2 часа) или путем закалки (не более 1 минуты). Измерение коэффициента **α** в интервале температур -60$^0$C - +100$^0$C осуществляли с помощью вибрационного магнитометра, а также в составе магнитной цепи.

| Материал | $(\boldsymbol{BH})_{max}$, МГс·Э | $\boldsymbol{B}_r$, кГс | $_j\boldsymbol{H}_c$, кЭ | **α** ($\boldsymbol{B}_r$), %/°C | **γ** ($_j\boldsymbol{H}_c$), %/°C |
|---|---|---|---|---|---|
| $SmCo_5$ | 18-21 | 8.6-9.2 | >24 | -0.045 | -0.25 |
| $Sm_2Co_{17}$ | 27-30 | 10.2-11.4 | >21 | -0.03 | -0.19 |
| ЮНДК 35Т5БА | 9-12 | 10.2-11.2 | >1.5 | -0.008 | +0.03 |
| $\{(Nd,Pr)_{1-x}(Dy,Tb,Ho)_x\}_{13.5-15.0}(Fe_{1-y}Co_y)_{bal.}(Al,Ga,Cu)_{0.8-1.2}B_{6-8}$ | 24-26 | 10.0-10.2 | >20 | -0.04 | -0.6 |

Магнитные свойства спеченных магнитов системы Nd-Fe-B, в сравнении с традиционными магнитотвердыми материалами, приведены в таблице. Исследование показало, что в широком интервале скоростей охлаждения такой параметр, как $_j\boldsymbol{H}_c$, практически не изменяется. Это позволяет получать одинаковые параметры применительно к крупногабаритным магнитам и при использовании

массивных садок магнитов при низкотемпературной обработке, когда сложно обеспечить высокую скорость охлаждения.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, соглашение №. 14.616.21.0093 (уникальный идентификационный номер RFMEFI61618X0093) и Министерства образования, молодежи и спорта Чешской Республики (№ LTARF1803) и государственного задания ФАНО (тема № 007-00129-18-00).*

**********

## HIGH-PRESSURE BEHAVIOR OF METASTABLE NONCENTROSYMMETRIC B20-RhGe FROM FIRST-PRINCIPLES CALCULATIONS

**Magnitskaya M.V.[1,2], Chtchelkatchev N.M.[3,4,1], Salamatin D.A.[1,4], Fomicheva L.N.[1], Tsvyashchenko A.V.[1]**

[1]*Institute for High Pressure Physics, Russian Academy of Sciences, Troitsk, Moscow, Russia*
[2]*Lebedev Physical Institute, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*
[3]*Landau Institute for Theoretical Physics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia*
[4]*Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny, Moscow Region, Russia*
*magnma@yandex.ru*

We present first-principles density-functional calculations of a metastable noncentrosymmetric (B20-type) phase of rhodium monogermanide RhGe synthesized under high pressure [1]. The calculations were done using the pseudopotential method as implemented in the Quantum Espresso package [2]. We explored the electronic band structure, Fermi surface, and phonon dispersions of RhGe, as well as their evolution upon compression. For the lack of theoretical and experimental data on the electron and phonon properties of B20-RhGe in the literature, we compare the obtained results with available information on other B20-type transition-metal monogermanides and monosilicides. On the whole, our results are consistent with previous calculations of isovalent B20 compounds. A noteworthy feature of the band structure is the intersection of three bands at the Γ point, the middle of which has a zero slope, while the other two possess linear dispersions of equal slope and opposite sign, similar to Dirac cone. This feature of the B20-type band structure is demonstrated to be essential for the pressure evolution of the Fermi surface. We consider the pressure-induced changes in the Fermi surface topology, which are expected to affect the thermopower of RhGe. The results were partially published in paper [3].

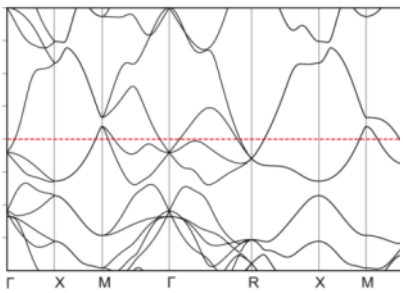



Fig. 1. Electronic band structure of B20-type RhGe along the symmetry directions of the Brillouin zone. Energy is measured from the Fermi level, $E_F$. The three-fold degeneracy of bands is situated just below $E_F$.

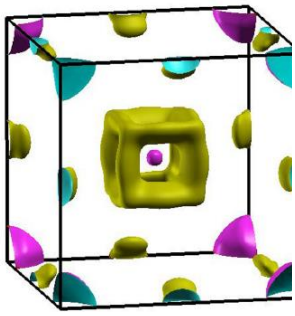


Fig. 2. Fermi surface of B20-RhGe at $P$ = 10 GPa. Small electron-like pocket centered on Γ corresponds to the triply degenerate state of the band structure.

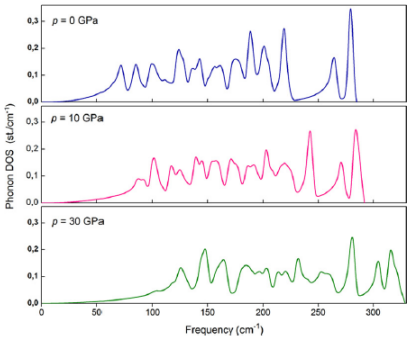



Fig. 3. From top to bottom: Pressure evolution of the phonon density of states. A gap between low- frequency and high-frequency regions disappears upon compression to 30 GPa.

*This study was supported in part by Special Programs of Russian Academy of Sciences and Russian Foundation for Basic Research (grants 16-02-01122, 16-02-00295, and 17-02-00725). The numerical calculations were carried out using computing resources of the Federal Collective Usage Center Complex for Simulation and Data Processing for Mega-science Facilities at NRC 'Kurchatov Institute', http://ckp.nrcki.ru/. Part of calculations was performed at the cluster of Joint Supercomputing Center, Russian Academy of Sciences.*

REFERENCES:

1. A.V. Tsvyashchenko, V.A. Sidorov, A.E. Petrova, L.N. Fomicheva, I.P. Zibrov, V.E. Dmitrienko. J. Alloys Compd. 2016, 686, 431-437.

2. P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini et al. J. Phys.: Condens. Matter, 2009, 21, 395502 (19 pp.).

3. M.V. Magnitskaya, N.M. Chtchelkatchev, A.V. Tsvyashchenko, D.A. Salamatin, S.V. Lepeshkin, L.N. Fomicheva, M. Budzyński. J. Magn. Magn. Mater., 2018, in press, 4 pp.

**********

## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СПЕКАНИЯ И ВРЕМЕНИ СМЕШЕНИЯ ШИХТЫ НА МАГНИТНЫЕ ГИСТЕРЕЗИСНЫЕ СВОЙСТВА ПОРОШКОВОГО МАГНИТОТВЁРДОГО СПЛАВА FE30Cr8Co

**Миляев И.М., Алымов М.И., Юсупов В.С., Зеленский В.А., Анкудинов А.Б., Абашев Д.М.**

*Россия, ФГБУН Институт металлургии и материаловедения Российской академии наук*

*imilyaev@mail.ru*

## THE INFLUENCE OF SINTERING TEMPERATURE AND TIME OF MIXING OF THE CHARGE ON THE MAGNETIC HYSTERESIS PROPERTIES OF HARD MAGNETIC POWDER ALLOY FE30Cr8Co

Milyaev I.M., Alymov M.I., Yusupov V.S., Zelenskii V.A., Ankudinov A.B., Abashev D.M.

he influence of the sintering temperature in temperature range 1150-1400$^0$C and the mixing time of the powder charge from 1 minute to 6o minute on the level of magnetic hysteresis properties was studies on the powder hard magnetic Fe-30Cr-8Co alloy. It was found that the optimum sintering temperature for the maximum magnetic hysteresis properties is 1350 – 1400$^0$C while the mixing time of the charge in the selected time interval does not have a noticeable effect.

Магнитотвёрдые материалы системы Fe-Cr-Co занимают особое место среди магнитотвёрдых материалов в связи с их высокими механическими (прочностными и пластическими) свойствами при наличии достаточно высокого уровня магнитных гистерезисных свойств (остаточной индукции $B_r$, коэрцитивной силы $H_c$, максимального энергетического произведения $(BH)_{макс}$) [1].

В настоящее время особое внимание исследователей привлекают к себе низкокобальтовые (7-10 масс. % Co) магнитотвёрдые FeCrCo сплавы в связи с резким подорожанием на мировом рынке кобальта.

Проведенные в 80-х годах исследования порошковых низкокобальтовых магнитотвёрдых FeCrCo сплавов [2] показали принципиальную возможность получения на них достаточно высоких магнитных гистерезисных свойств, но тем не менее до настоящего времени они не получили коммерческого применения.

Целью настоящей работы было стремление изучить влияние некоторых технологических параметров (температуры спекания и времени смешения порошковой шихты) на магнитные гистерезисные свойства порошкового магнитотвёрдого сплава Fe-30Cr-8Co (в масс. %).

Исследованный сплав получали методом порошковой металлургии с использованием элементных порошков железа (карбонильное железо марки ВС), хрома (ПХС-1) и кобальта (ПК-1). Гомогенные порошковые смеси получали в турбулентном смесителе С2.0. Смешение элементных порошков проводили в стеклянной ёмкости объёмом 200 мл. Смешение порошковой шихты проводили в течение 80 минут без промежуточных остановок (при исследовании влияния температуры смешения на уровень магнитных гистерезисных свойств) и в течение 1 минуты, 15 минут и 60 минут (при исследовании влияния времени смешения на уровень тех же свойств). Прессование шихт проводили на ручном прессе KNUTH-130042 в разъёмной матрице диаметром 13,6 мм при одностороннем давлении 600 МПа и после формования получали цилиндрические образцы высотой 20 мм. Спекание образцов после формования проводили в шахтной вакуумной электропечи СШВ-1.2,5/25И1 в вакууме не хуже $10^{-2}$ Па в течение 2,5 часов. Плотность спечённых образцов измеряли методом гидростатического взвешивания, которую затем соотносили с теоретической плотностью данного сплава. Термообработку спечённых порошковых образцов проводили в стандартных муфельных печах в контейнере диаметром 60 мм, набитым металлическим балластом с целью моделирования реальных производственных условий. Регулировку температурно-временных режимов осуществляли, используя программируемые ПИД-регуляторы ТРМ251. Термомагнитную обработку проводили в лабораторной установке с панцирным электромагнитом, обеспечивающим напряжённость магнитного поля Н = 320 кА/м (> 4000 Э). Магнитные гистерезисные свойства измеряли на гистерезисграфе «Permagraph L” (Германия). Режим термической обработки всех образцов был

одинаковый: закалка от 1100$^0$C в воде + нагрев до 670$^0$C (10 мин) + охлаждение в магнитном поле до 580$^0$C и далее без магнитного поля до 500$^0$C со скоростью V = 4 $^0$C/час + дополнительные отпуска в температурном интервале 500-460$^0$C.

На рис. 1 приведена зависимость изменения плотности спечённых образцов в зависимости от температуры спекания, а на рис. 2 приведены данные изменения магнитных гистерезисных свойств магнитотвёрдого сплава Fe-30Cr-8Co после спекания при различных температурах в интервале 1100 – 1400$^0$C. Хорошо видно, что имеется прямая корреляция между увеличением плотности спекаемых образцов при повышении температуры спекания и аналогичным повышением магнитных гистерезисных свойств.

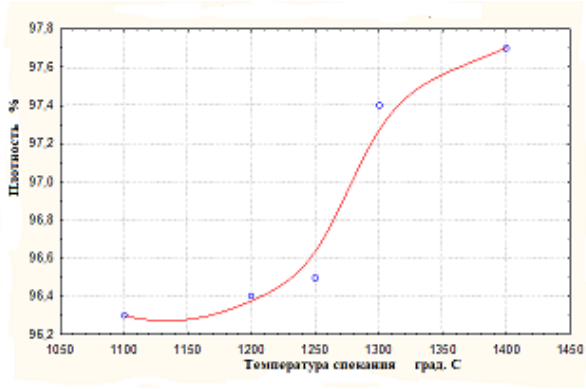



Рис. 1. Изменение плотности образцов магнитотвёрдого сплава Fe-30Cr-8Co в зависимости от температуры спекания.

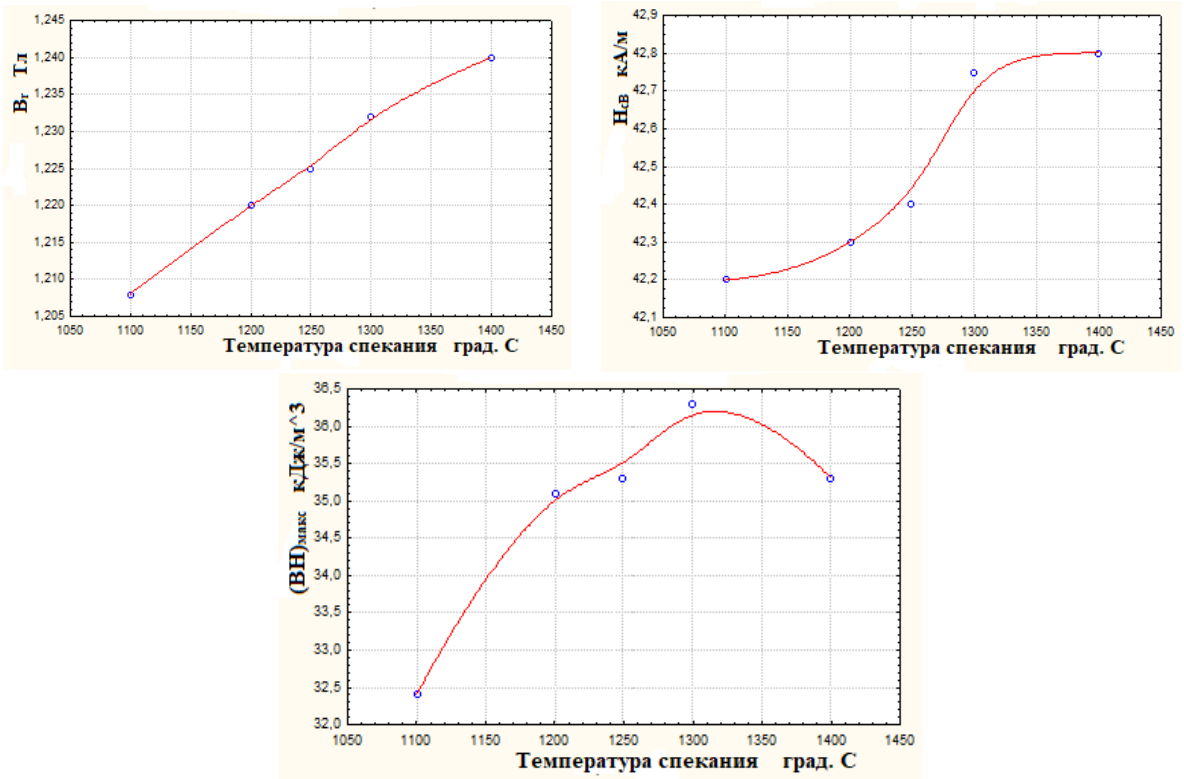



Рис. 2. Изменение магнитных гистерезисных свойств (остаточной индукции $B_r$, коэрцитивной силы $H_{cB}$ и максимального энергетического произведения $(BH)_{макс}$) магнитотвёрдого сплава Fe-30Cr-8Co в зависимости от температуры спекания.

На рис. 3 приведены данные изменения магнитных гистерезисных свойств магнитотвёрдого сплава Fe-30Cr-8Co в зависимости от времени смешения порошковой шихты после спекания образцов при 1200$^0$C в течение 2,5 часов, а в таблице 1 указаны аналогичные изменения магнитных гистерезисных свойств в зависимости от времени смешения порошковой шихты после спекания при 1400$^0$C в течение 2,5 часов.

Данные рисунка 3 показывают, что влияние времени смешения порошковой шихты на уровень магнитных гистерезисных свойств имеет ярко выраженный логарифмический характер и смешение шихты в течение более 15 минут практически не оказывает значимого влияния на получаемый уровень магнитных гистерезисных свойств.

Данные же таблицы 1 вообще свидетельствуют о том, что время смешения порошковой шихты из элементных порошков в пределах от 1 минуты до 60 минут вообще не оказывает никакого влияния после спекания при 1400$^0$С в течение 2,5 часов.

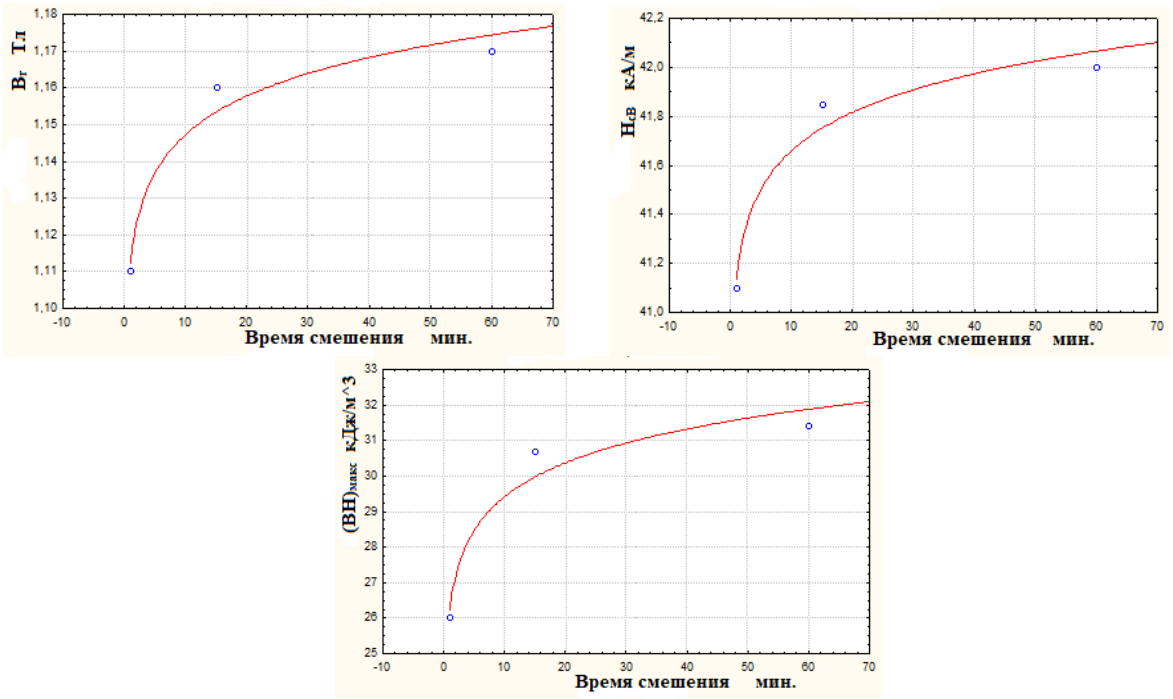



Рис. 3. Изменение магнитных гистерезисных свойств магнитотвёрдого сплава Fe-30Cr-8Co в зависимости от времени смешения порошковой шихты после спекания при 1200$^0$С.

Таблица 1 Изменение магнитных гистерезисных свойств порошкового магнитотвёрдого сплава Fe30Cr-8Co в зависимости от времени смешения порошковой шихты после спекания при 1400$^0$С

| Время смешения<br>мин | $B_r$<br>Тл | $H_{cB}$<br>кА/м | $(BH)_{макс}$<br>кДж/м$^3$ |
|---|---|---|---|
| 1 | 1,245 | 43,5 | 38,2 |
| 15 | 1,245 | 43,4 | 37,8 |
| 60 | 1,252 | 43,5 | 38,4 |

**Выводы**

1. На порошковом магнитотвёрдом сплаве Fe-30Cr-8Co получены магнитные гистерезисные свойства, превышающие аналогичные свойства промышленного сплава 25Х15КЮБФ (ГОСТ 24897-81) с содержанием почти вдвое большем кобальта.
2. Оптимальной температурой спекания порошкового сплава Fe-30Cr-8Co следует признать температуру 1350-1400$^0$С.
3. После спекания порошкового магнитотвёрдого сплава Fe30Cr8Co при 1400$^0$С в течение 2,5 часов время смешения порошковой шихты не оказывает влияния на его магнитные гистерезисные свойства и эта технологическая операция не является критической.

*Работа выполнена в рамках государственного задания № 007-00129-18-00 при финансовой поддержке программы Президиума РАН 37П*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Kaneko H., Homma M, Nakamura K. New ductile permanent magnet of Fe-Cr-Co system //AIP Conference Proceedings, 1971, 5, 1088-1092.
2. Green M.L., Scherwood R.C. and Wong C.C Powder metallurgy processing of CrCoFe permanent magnet alloys containing 5-25 wt. % Co //Journal of Applied Physics, 1982, 53, 3, 2398-2400.

**********

## *СВОЙСТВА ПОРОШКА ЖЕЛЕЗА, СПЕЧЕННОГО С НИТРИДОМ БОРА.*

**Минкова И. О., Менушенков В. П.**
*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия*
minkovaio@mail.ru

## *PROPERTIES OF IRON POWDER SINTERED WITH BORON NITRIDE.*

Minkova I. O., Menushenkov V. P.

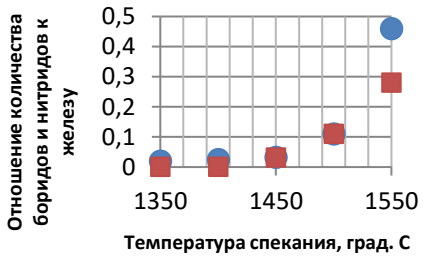
The development of bulk nitriding technique for obtaining materials with high strength (hardness) and magnetic properties values was the purpose of the present work. The target goal is achieved by sintering of iron and boron nitride powders. The iron boride and nitride occurred as result of chemical processes leads to hardness increasing; the latter ordering can be presented without martensite transformation.

В последнее время наблюдается повышенный интерес к изучению возможности объемного легирования железа и его сплавов азотом; одной из целей такого легирования является получение в составе фазы $Fe_{16}N_2$ (α"-фаза), обладающей высоким значением энергетического произведения $(BH)_{max}$ [1,2].

В настоящей работе приведены данные исследования взаимодействия железного порошка ПЖР3 с гексагональным нитридом бора.

Образцы готовили смешиванием в турбулентном смесителе с частотой вращения 40 об./мин. в течение 1 час. с последующим прессованием при давлении 40 МПа. Спрессованные образцы нагревали в атмосфере азота, как до температур, превышающих температуру плавления железа, так и до более низких температур.

На рисунке 1 показано изменение содержания боридов и нитридов железа в зависимости от температуры реакции.




Рисю 1 – Зависимость отношения содержания ● боридов и ■ нитридов железа от температуры проведения реакции

Было установлено, что химическая реакция взаимодействия железа с нитридом бора с образованием боридов и нитридов железа протекает при температурах не ниже 1450 $^0$C. На рисунке 2 приведены дифрактограммы (Co-$K_\alpha$) с образцов, полученных при температурах спекания 1450, 1500 и 1550 $^0$C с выдержкой в течение 3 час.

Из приведенных данных видно: 1) для реакции образования боридов и нитридов железа не обязательно наличие расплава железа; 2) образование упорядочивающейся фазы не обязательно должно следовать после проведения закалки на азотистый мартенсит $Fe_8N$ [2], 3) рост интегральной интенсивности сверхструктурных максимумов α"-фазы соответствует росту температуры взаимодействия.

Анализ микроструктур (РЭМ) позволяет предположить, что в процессе нагрева и выдержки при 1550$^o$C в местах контакта частиц железа и нитрида BN происходит взаимодействие нитрида бора с атомами железа с образованием боридов и нитридов железа.

Формирование эвтектической структуры при получении сплава методом взаимодействия порошков железа и нитрида бора приводит к его упрочнению. Если слиток переплавленного железного порошка ПЖР имел твердость < 150 НВ, то твердость металлической части брикетов (без термической обработки) достигала 45 HRC и не зависела от количества нитрида бора в порошковой смеси в исследованном диапазоне (от 5 до 20 %).

Наряду с упрочнением наблюдается изменение магнитных свойств образцов, приготовленных из металлической и керамической частей отожженного брикета. Результаты измерений магнитных свойств исследуемых образцов представлены в таблице, в которой также приведены для сравнения

литературные данные для содержащих нитриды железа нанопорошков, полученных различными способами.

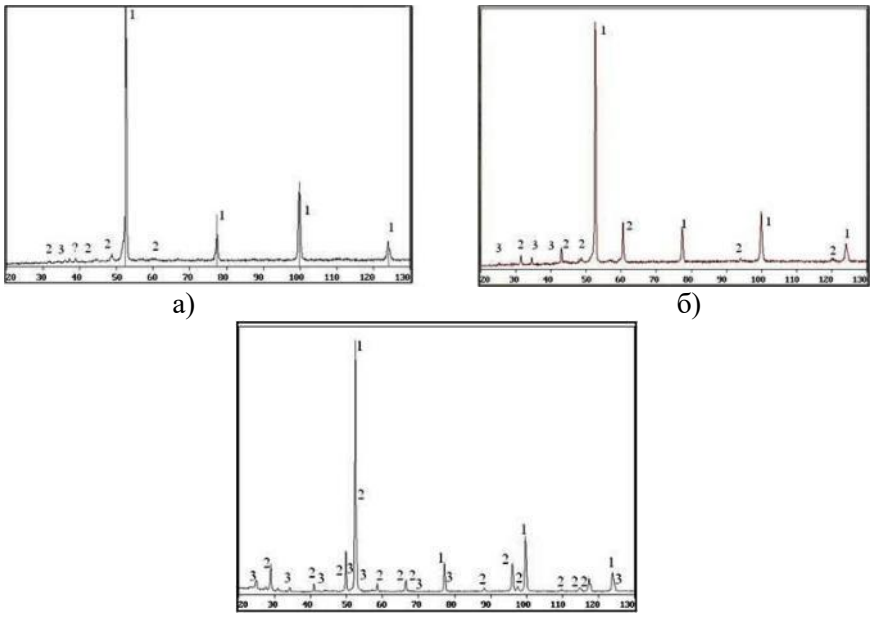



Рис. 2 – Дифрактограммы образцов после смешивания, прессования и нагрева в атмосфере азота в течение 3 час. в зависимости от температуры:
а) T=1450 $^0$C, б) T=1500 $^0$C в) T=1550 $^0$C.

Таблица. Сравнение полученных результатов с литературными данными

| Метод получения нитридов железа | Количество нитридов Fe, % (масс.) | Hc, кА/м (кЭ) | Источник |
|---|---|---|---|
| Ионная имплантация | Кол-во не указано | 152,0 (1,91) | [2] |
| Синтез из наночастиц $Fe_2O_3$: восстановление ($H_2$) + азотирование ($NH_3$) | Кол-во не указано | 155,2 (1,95) | [3] |
| Синтез из наночастиц $Fe_2O_3$: восстановление ($H_2$) + азотирование ($NH_3$) | 94,9<br>95,7<br>99,3 | 16,7 (0,21)<br>16,7 (0,21)<br>175,1 (2,20) | [4] |
| Смешивание 90% Fe+10% BN, прессование и отжиг при 1550$^o$ C | 16 | 39,7 (0,50) | Настоящая работа |

Таким образом, материал, полученный в результате спекания железного порошка с нитридом бора, обладает качествами прочного магнитотвердого материала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

1. Giant magnetic moment and other magnetic properties of epitaxially grown $Fe_{16}N_2$ single-crystal films (invited)/ Y. Sugita, K. Mitsuoka, M. Komuro a.o.//J.Appl.Phys.,1991, V.70, №11, P.5977-5982.

2. Bulk $Fe_{16}N_2$ compound permanent magnet with 20 MGOe magnetic energy product and beyond magnet/J.P.Wang, Y.Jiang, Md A. Mehedi, J.M. Liu//Rare-Earth and future permanent magnets and their application (REMP 2016). Darmshtad, 2016, 28.08 – 01.09.2016 (013-1430) P. 234 – 240.

3. Kikkawa S., Kubota K., Takeda T. Particle size dependence in low temperature nitridation reaction for $Fe_{16}N_2$// Journal of alloys and compound, 2008, V. 449, №1-2, P. 7-10.

4. T. Ogi, Q. Li, S. Horie, High purity core-shell α" – $Fe_{16}N_2/Al_2O_3$ nanoparticles synthesized from α-hematite for rare-earth-free magnet applications //Advanced Power Technology, 2016, V.27, iss. 6, P.2520-2525.

**********

# ВЛИЯНИЕ МАЛЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ РЕАКТИВНОГО ГАЗА НА МАГНИТНОЕ ПОВЕДЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК ПЕРМАЛЛОЯ, ПОЛУЧЕННЫХ РЕАКТИВНЫМ МАГНЕТРОННЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ

**Набоко А.С. [1], Маклаков С.С. [1], Маклаков С.А. [1], Бобровский С.Ю. [1], Осипов А.В. [1], Петров Д.А. [1], Полозов В.И. [1,2], Якубов И.Т. [1], Рыжиков И.А.[1], Розанов К.Н. [1]**

[1]*Институт теоретической и прикладной электродинамики РАН, Москва, Россия*

[2]*Московский физико-технический институт (ГУ), Москва, Россия*

nanocom@yandex.ru

INFLUENCE OF LOW CONCENTRATION REACTIVE GAS BY MAGNETIC BEHAVIOR OF THIN REACTIVE MAGNETRON SPUTTERING FILMS OF PERMALLOY

In-plane magnetic anisotropy of thin NiFe films depends on reactive gas content during magnetron sputtering. g-resonance spectra show no presence of oxide phases and no magnetic moments out-of-plane. Dependence of dynamic and static magnetic properties *vs* sputtering conditions is discussed in terms of the metal grain size, film conductivity and internal stresses.

Магнитомягкие пленки находят широкое применение в решении проблем электромагнитной совместимости. Важной задачей является получение магнитомягкого материала с требуемой частотой естественного ферромагнитного резонанса.

Изучены свойства тонких (160 нм) ферромагнитных пленок магнитомягкого сплава $Ni_{80}Fe_{20}$ на гибкой подложке полиэтилентерефталата (PET) толщиной 12 мкм. Рассмотрена серия пленок, полученных методом магнетронного распыления на постоянном токе в вакууме при разном парциальном давлении кислорода в смеси рабочего газа ($O_2$+Ar) от $9.0 \cdot 10^{-7}$ Торр до $4.0 \cdot 10^{-5}$ Торр. Исследована морфология поверхности, произведена оценка напряженности металлических слоев, установлена связь с СВЧ характеристиками пленок.

Показано, что с ростом концентрации кислорода относительно аргона (от 0 до 5 об. %) в смеси рабочего газа наблюдалось уменьшение среднего размера зерна поликристаллической пленки с 50 нм до 20 нм и повышение однородности формы зерна. Одновременно отмечалось уменьшение напряженности металлического слоя. Для определения напряженности измеряли радиус кривизны образцов пленки на PET подложке в свободном состоянии. Измерение электрического сопротивления полосковой линии показало немонотонную зависимость данного параметра от концентрации кислорода, что может быть следствием качественного изменения микроструктуры пленки.

СВЧ измерения [1, 2] показали, что увеличение концентрации реактивного газа приводит к появлению анизотропии магнитной проницаемости в диапазоне частот 0.1 – 10 ГГц. Магнитная анизотропия была подтверждена интенсивностью линий секстета в спектрах гамма-резонансного поглощения, иных признаков структурной атомной перестройки в спектрах обнаружено не было. Также, с увеличением концентрации кислорода наблюдалось немонотонное изменение магнитострикции в направлении перпендикулярном фронту осаждения пленки, с максимальным ее проявлением при содержании кислорода в рабочей смеси 1-2 об.%. Частота естественного ферромагнитного резонанса (еФМР) зависит от концентрации кислорода в направлении параллельном фронту осаждения и изменяется от 0.8 до 1.0 ГГц, в перпендикулярном направлении сохраняет свое характерное значение 1.3 ГГц. Магнитостатические измерения показали стабильность величины коэрцитивной силы $Hc$ = 3.5 Э и намагниченности насыщения $M$ = 0.55 Тл при концентрации кислорода в смеси рабочего газа от 1 до 5 об.%.

Полученные данные свидетельствуют о том, что введение малого количества реактивного газа влияет на механизм роста металлических пленок. Примесь кислорода оказывает влияние на размер зерна формируемой поликристаллической пленки и, как следствие, на напряженность металлического слоя и его электрическое сопротивление. Также, введение контролируемой примеси кислорода позволяет влиять в широком диапазоне на магнитную анизотропию пленки и управлять величиной магнитострикционного эффекта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. K.N. Rozanov, et al. J. Comm. Technology and Electronics, 2002, 47(2), 210-216.
2. P.A. Zezyulina, et al. IEEE Magnetics Letters, 2016, 7, 3705804.

**********

# МУЛЬТИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИ-3-АМИНО-7-МЕТИЛАМИНО-2-МЕТИЛФЕНАЗИНА, НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА И ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

**Озкан С.Ж., Карпачева Г.П.**
*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, Москва, Россия*
ozkan@ips.ac.ru

MULTIFUNCTIONAL NANOMATERIALS BASED ON POLY-3-AMINO-7-METHYLAMINO-2-METHYLPHENAZINE, MAGNETITE NANOPARTICLES AND SINGLE-WALLED CARBON NANOTUBES

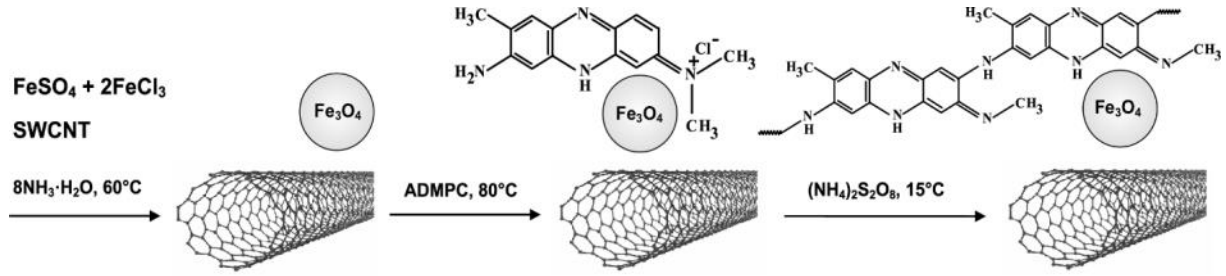
Ozkan S.Zh., Karpacheva G.P.

Polymer-metal-carbon hybrid nanomaterials based on thermostable electroactive poly-3-amine-7-methylamine-2-methylphenazine (PAMMP), single walled carbon nanotubes (SWCNT) and magnetite ($Fe_3O_4$) nanoparticles were synthesized for the first time. Hybrid $Fe_3O_4$/SWCNT/PAMMP nanomaterial synthesis was carried out via *in situ* chemical oxidative polymerization of 3-amine-7-methylamine-2-methylphenazine hydrochloride in the presence of metal-carbon $Fe_3O_4$/SWCNT nanocomposites. $Fe_3O_4$/SWCNT nanocomposites were obtained by the immobilization of magnetite nanoparticles on the SWCNT surface in the course of $Fe_3O_4$ nanoparticles synthesis in alkaline medium. Chemical structure and phase composition, magnetic and electrical properties, thermal stability of obtained multifunctional nanomaterials depending on synthesis conditions were investigated.

В последние годы внимание исследователей привлекают новые трехкомпонентные гибридные нанокомпозиты, содержащие, наряду с проводящими полимерами и магнитными наночастицами, углеродные наноматериалы, придающие им дополнительные функциональные свойства.

В настоящей работе предложен метод синтеза новых гибридных полимер-металл-углеродных нанокомпозитных материалов на основе наночастиц $Fe_3O_4$, закрепленных на поверхности одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ). В качестве полимерного компонента гибридного наноматериала выступает поли-3-амино-7-метиламино-2-метилфеназин (ПАММФ), полученный впервые авторами путем окислительной полимеризации 3-амино-7-диметиламино-2-метилфеназин гидрохлорида (Neutral Red) [1].

Формирование гибридного дисперсного наноматериала $Fe_3O_4$/ОУНТ/ПАММФ включает: закрепление мономера на поверхности предварительно полученного металл-углеродного темплата $Fe_3O_4$/ОУНТ; последующая *in situ* окислительная полимеризация в нейтральной среде в присутствии персульфата аммония в качестве окислителя [2, 3].




Данные ИК-спектроскопии подтверждают закрепление мономера на поверхности металл-углеродного темплата $Fe_3O_4$/ОУНТ. В ИК-спектрах наноматериала $Fe_3O_4$/ОУНТ/ПАММФ наблюдается сдвиг полосы поглощения при 556 $см^{-1}$ до 572 $см^{-1}$, отвечающей валентным колебаниям связи $\nu_{Fe-O}$. При увеличении содержания углеродных нанотрубок в ИК-спектре (ATR) нанокомпозита $Fe_3O_4$/ОУНТ/ПАММФ наблюдается гипсохромный сдвиг частот скелетных колебаний ПАММФ на 7–9 $см^{-1}$, что свидетельствует о π-π* взаимодействии феназиновых звеньев ПАММФ с ароматическими структурами ОУНТ.

На дифрактограммах нанокомпозита $Fe_3O_4$/ОУНТ/ПАММФ четко идентифицируются пики отражения $Fe_3O_4$ в области углов рассеяния 2θ = 46.1°, 54.2°, 66.9°, 84.8°, 91.2°, 102.2° (Cr$K_\alpha$-излучение) (рис. 1). Все эти дифракционные пики относятся к кубической структуре $Fe_3O_4$ (JCPDS 19-0629), соответствующие индексу Миллера (220), (311), (400), (422), (511) и (440). По данным ПЭМ и FE-SEM наночастицы $Fe_3O_4$ имеют размеры $2 < d < 8$ нм. По данным ААС в зависимости от условий синтеза содержание [Fe] = 17.6–45.7%.

В нанокомпозите $Fe_3O_4$/ОУНТ/ПАММФ около 95–97% кристаллитов $Fe_3O_4$ имеют размеры до 8 нм (рис. 1). В нанокомпозите $Fe_3O_4$/ОУНТ кривая распределения по размерам ОКР более широкая. Только около 85% кристаллитов $Fe_3O_4$ имеют размеры до 8 нм. Полимерное покрытие на поверхности $Fe_3O_4$/ОУНТ обеспечивает снижение агрегирования наночастиц в ходе синтеза наноматериала $Fe_3O_4$/ОУНТ/ПАММФ.

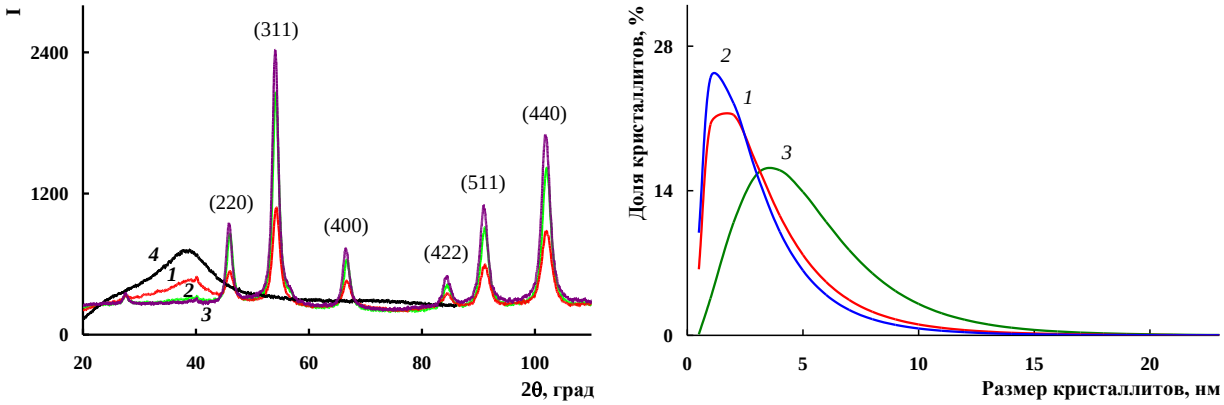



Рис. 1. Дифрактограммы и распределение по размерам кристаллитов $Fe_3O_4$ в нанокомпозитах $Fe_3O_4$/ОУНТ/ПАММФ (*1*, *2*) и $Fe_3O_4$/ОУНТ (*3*), полученных при [Fe] = 17.6 (*1*), 45.7 (*2*) и 61.2% (*3*). (*4*) – ПАММФ.

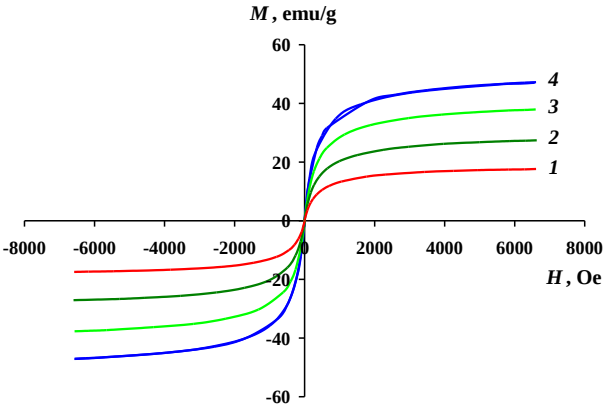



Рис. 2. Намагниченность нанокомпозита $Fe_3O_4$/ОУНТ/ПАММФ, полученного при [Fe] = 17.6 (*1*), (*2*), 42.4 (*3*) и 45.7% (*4*), как функция приложенного магнитного поля.

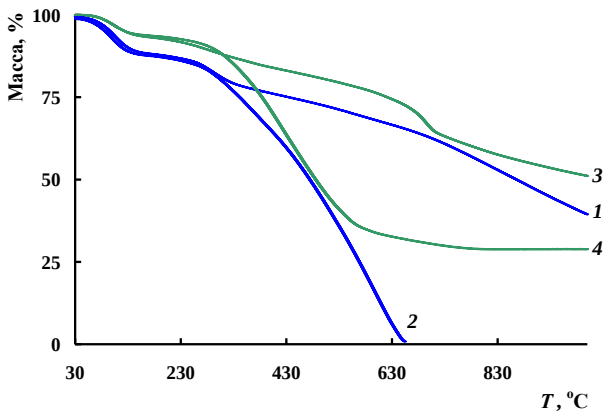



Рис. 3. Уменьшение массы ПАММФ (*1*, *2*) и нанокомпо $Fe_3O_4$/ОУНТ/ПАММФ (*3*, *4*) при нагревании до 1000 °C аргона (*1*, *3*) и на воздухе (*2*, *4*).

Полученные термостойкие трехкомпонентные наноматериалы являются мультифункциональными и демонстрируют электрические и магнитные свойства. Нанокомпозиты $Fe_3O_4$/ОУНТ/ПАММФ являются суперпарамагнетиками ($\kappa_n = M_R/M_S \sim 0$). Намагниченность насыщения $M_S$ зависит от концентрации железа и составляет 17.65–47.24 emu/g при [Fe] = 17.6–45.7%. В нанокомпозите $Fe_3O_4$/ОУНТ/ПАММФ наблюдается слабая частотная зависимость $\sigma_{ac}$ проводимости во всем исследуемом диапазоне (0.1 Гц – 3 МГц). С ростом частоты переменного тока в диапазоне частот 7.7 $\times 10^3$ Гц – 3.0 $\times 10^6$ Гц проводимость возрастает от 8.3 $\times 10^{-6}$ См/см до 2.4 $\times 10^{-5}$ См/см при [ОУНТ] = 10 масс. % и [$Fe_3O_4$] = 23.5%. Нанокомпозит теряет половину первоначальной массы на воздухе при 485 °C. В инертной атмосфере при 1000 °C остаток составляет 51%.

*Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. С.Ж. Озкан, Г.П. Карпачева, Г.Н. Бондаренко, Ю.Г. Колягин. Высокомолек. соед. Б, 2015, 57, 113-123.

2. С.Ж. Озкан, Г.П. Карпачева. «Нанокомпозитный магнитный материал на основе поли-3-амино-7-метиламино-2-метилфеназина и наночастиц $Fe_3O_4$, закрепленных на одностенных углеродных нанотрубках, и способ его получения». Патент РФ № 2635254 C2; опубл. 09.11.2017. БИ № 31.

3. S.Zh. Ozkan, G.P. Karpacheva, P.A. Chernavskii, E.L. Dzidziguri, G.N. Bondarenko, G.V. Pankina. Polymers, 2018, 10, 544. doi: 10.3390/polym10050544.

**********

## ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ГИБРИДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИФЕНОКСАЗИНА И НАНОЧАСТИЦ $Fe_3O_4$

**Озкан С.Ж., Карпачева Г.П., Шандрюк Г.А.**

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, Москва, Россия*

ozkan@ips.ac.ru

FORMATION FEATURES OF HYBRID NANOCOMPOSITES BASED ON POLYPHENOXAZINE AND $Fe_3O_4$ NANOPARTICLES

Ozkan S.Zh., Karpacheva G.P., Shandryuk G.A.

Hybrid metal-polymer nanocomposites based on polyphenoxazine (PPhOA) and $Fe_3O_4$ nanoparticles were obtained for the first time via two methods: *in situ* oxidative polymerization of phenoxazine in an aqueous solution of isopropyl alcohol with nanoparticles of $Fe_3O_4$ being present; chemical transformations of PPhOA subjected to IR heating at 400–450 °C in the presence of $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ in an inert atmosphere. It was established that the size of $Fe_3O_4$ nanoparticles and the magnetic properties of $Fe_3O_4$/PPhOA nanomaterials depend on the synthesis method. Obtained nanocomposites are of high thermal stability.

Особый интерес вызывают гибридные наноматериалы, в которых органический компонент представляет собой полимер с системой сопряжения, а неорганическим компонентом является магнитная наночастица.

В настоящей работе гибридные нанокомпозитные материалы на основе полифеноксазина (ПФОА) [1] и наночастиц $Fe_3O_4$ впервые получены двумя способами: окислительной полимеризацией *in situ* и ИК нагревом. Формирование гибридных нанокомпозитных материалов $Fe_3O_4$/ПФОА в условиях окислительной полимеризации *in situ* включает закрепление мономера (феноксазина) на поверхности предварительно полученных наночастиц $Fe_3O_4$, внесенных в реакционную среду синтеза нанокомпозита, с последующей полимеризацией *in situ* в нейтральной среде под действием персульфата аммония [2]. В результате исследования термических превращений ПФОА в присутствии железа (III) хлорида под действием ИК-излучения установлено, что формируется наноструктурированный композитный материал вследствие дегидрирования феноксазиновых структур с образованием связей C=N и восстановления металла выделяющимся водородом с образованием наночастиц $Fe_3O_4$ [2].

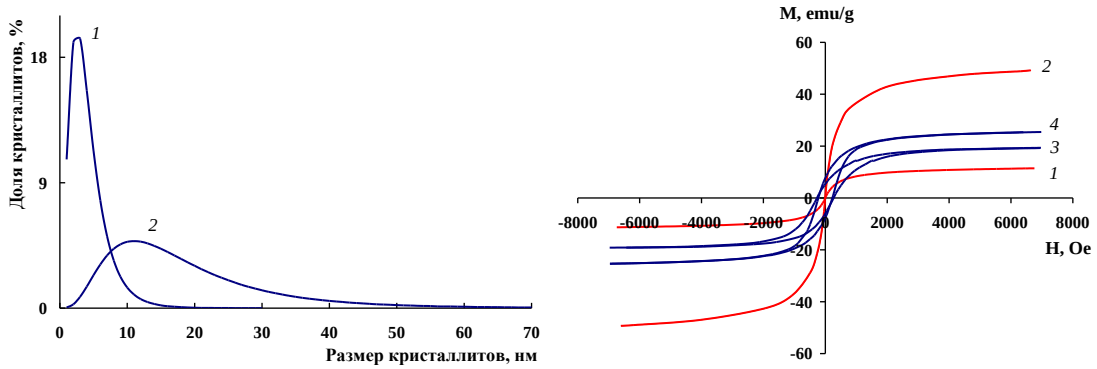



Рис. 1. Распределение по размерам кристаллитов $Fe_3O_4$ и намагниченность нанокомпозитов $Fe_3O_4$/ПФОА, полученных окислительной полимеризацией *in situ* (*1*, *2*) и ИК нагревом (*3*, *4*) при [Fe] = 15.1 (*1*), 59.6 (*2*), 17.2 (*3*) и 25.9% (*4*), как функция приложенного магнитного поля при комнатной температуре.

Размер наночастиц $Fe_3O_4$ и магнитные свойства наноматериалов $Fe_3O_4$/ПФОА зависят от способа их получения (рис. 1). В нанокомпозите $Fe_3O_4$/ПФОА, полученном окислительной полимеризацией *in situ*, около 97% кристаллитов $Fe_3O_4$ имеют размеры до 10 нм с максимумом 3 нм (рис 1, кривая 1). По данным ПЭМ наночастицы $Fe_3O_4$ имеют размеры $2<d<14$ нм (рис. 2*а*). В нанокомпозите $Fe_3O_4$/ПФОА, полученном ИК нагревом, кривая распределения по размерам ОКР более широкая с максимумом 11 нм (рис 1, кривая 2). По данным ПЭМ наночастицы $Fe_3O_4$ имеют размеры $4<d<35$ нм.

Исследовано влияние условий синтеза (способа и температуры получения, концентрации Fe) на фазовый состав нанокомпозитов $Fe_3O_4$/ПФОА. Установлено, что независимо от исходной концентрации железа, единственной металлсодержащей фазой в составе нанокомпозита $Fe_3O_4$/ПФОА, полученного окислительной полимеризацией *in situ*, является фаза $Fe_3O_4$. В нанокомпозите, полученном в инертной среде при 400–450 °С и длительности ИК нагрева 2–10 мин при концентрациях [Fe] = 5–30 масс. % по загрузке, регистрируются только наночастицы $Fe_3O_4$. При увеличении концентрации железа выше 30 масс. % или снижении температуры до 350 °С в нанокомпозите наряду с наночастицами $Fe_3O_4$ вследствие неполного восстановления присутствуют наночастицы $Fe_2O_3$. Увеличение температуры выше 450 °С приводит к дальнейшему восстановлению $Fe_3O_4$ до FeO и Fe. Установлено, что увеличение температуры образца приводит к изменению морфологии наночастиц $Fe_3O_4$. Помимо наночастиц $Fe_3O_4$ сферической формы, образуются более крупные наночастицы $Fe_3O_4$ прямоугольной формы, которые имеют размеры от 45 × 34 нм до 57 × 46 нм (рис. 2*б*).

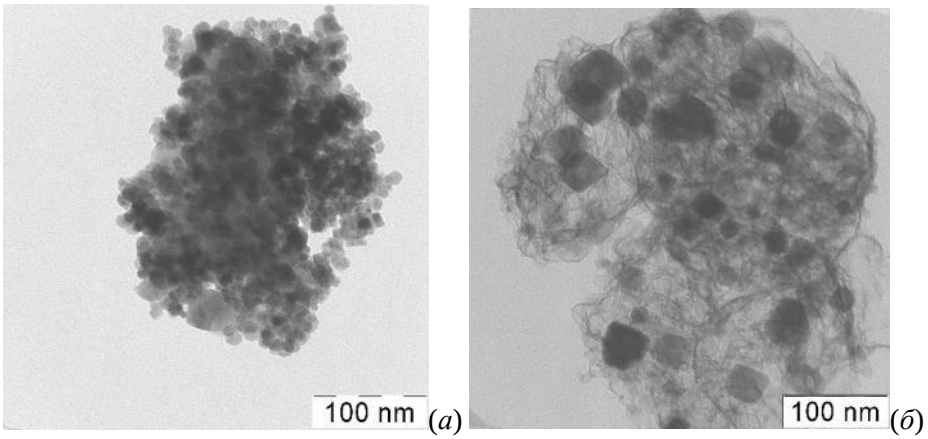



Рис. 2. ПЭМ изображения нанокомпозитов $Fe_3O_4$/ПФОА, полученных окислительной полимеризацией *in situ* (*а*) и ИК нагревом при 600 °С (*б*).

Табл. 1. Магнитные характеристики нанокомпозитов $Fe_3O_4$/ПФОА

| Метод синтеза | *T*, °C | [Fe], % | $H_C$, Oe | $M_S$, emu/g | $M_R$, emu/g | $M_R/M_S$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| *In situ* | 0 | 15.1<br>59.6 | 0<br>5 | 11.43<br>49.21 | 0<br>0.75 | 0<br>0.015 |
| ИК нагрев | 400 | 17.2*<br>25.9** | 269<br>223 | 19.35<br>25.52 | 5.3<br>7.6 | 0.274<br>0.298 |

*[Fe] = 20 масс. % по загрузке, **[Fe] = 30 масс. %.

Табл. 2. Термические свойства материалов

| Характеристики | ПФОА | | $Fe_3O_4$/ПФОА | |
|---|---|---|---|---|
| | в растворе изопропанола | в межфазном процессе | *In situ* | ИК нагрев |
| $^{*}T_{5\%}$, °C | 248 / 250 | 189 / 224 | 411 / 367 | 297 / 283 |
| $^{**}T_{50\%}$, °C | 632 / 697 | 578 / >1000 | 694 / >1000 | 672 / >1000 |
| $^{***}$Остаток, % | 0 / 35 | 0 / 51 | 24 / 55 | 17 / 64 |

$^{*}T_{5\%}$, $^{**}T_{50\%}$ – 5 и 50% потери массы (Air/Ar), $^{***}$остаток при 1000 °C (Air/Ar).

В нанокомпозитах, полученных окислительной полимеризацией *in situ*, коэффициент прямоугольности петли гистерезиса $\kappa_n = M_R/M_S \sim 0$, что свидетельствует о практически 100%-ном содержании суперпарамагнитных наночастиц. В нанокомпозитах $Fe_3O_4$/ПФОА, полученных ИК нагревом, образуется большое количество ферромагнитных частиц, что приводит к увеличению коэрцитивной силы $H_C$ до 269 Oe, а также отношения остаточной намагниченности $M_R$ к намагниченности насыщения $M_S$. Коэффициент прямоугольности петли гистерезиса $\kappa_n = M_R/M_S$ = 0.274–0.298 (рис. 1, табл. 1). На воздухе в зависимости от способа получения нанокомпозит $Fe_3O_4$/ПФОА теряет половину первоначальной массы при 694 и 672 °C. В инертной среде в нанокомпозитах, полученных окислительной полимеризацией *in situ* и ИК нагревом, при 1000 °C остаток составляет 55 и 64%, соответственно (табл. 2).

*Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. С.Ж. Озкан, Г.П. Карпачева, Г.Н. Бондаренко. Изв. Акад. Наук. Сер. хим., 2011, 8, 1625-1630.

2. S.Zh. Ozkan, G.P. Karpacheva, E.L. Dzidziguri, P.A. Chernavskii, G.N. Bondarenko, G.V. Pankina. J. Research Updates Polym. Sci., 2017, 5, 137-148.

**********

## СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЯ $SrFe_{12}O_{19}$, ЛЕГИРОВАННОГО Al И ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИЗ ОКСИДНОГО СТЕКЛА

**Елфимов А.В., Шубаков В.С., Менушенков В.П., Железный М.В., Щетинин И.В., Савченко Е.С., Жуков Д.Г.**

*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, Россия, Москва, Ленинский проспект 4.*

*menushenkov@gmail.com*

THE STRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF ALLOYS BASED ON $SrFe_{12}O_{19}$ COMPOUND WITH AL ADDITIONS AND PRODUCED BY CRYSTALLIZATION FROM OXIDE GLASS

Alloys based on $SrFe_{12}O_{19}$ compound are used very widely due to low cost, high corrosion resistance, high (temperature and time) stability. All this led to the fact that at the moment the volume of production of permanent magnets based on $SrFe_{12}O_{19}$ compound in value terms is comparable to the production of the magnets of Nd-Fe-B system. In this connection, the study of structure formation and magnetic properties of alloys of the Sr-Fe-O system obtained by crystallization of the oxide glass is actual task.

As a result of investigations it was established that all the alloys in the state after quenching contained from 1.47 to 3.15 % Al and were a mixture of amorphous phase and hematite (2-5%). After crystallization annealing the amorphous phase crystallized and chemical etching led to the formation of a 95-98 % phase based on the $Sr(Fe,Al)_{12}O_{19}$ compound of a small amount (5-2%) of $Fe_2O_3$. Investigations of magnetic properties showed that with an increase in the Al content, the coercive force behaves extremally with a maximum at 454.9 A/m (5.69 kOe) at an Al content of 1.79%, with a monotonic decrease in the saturation magnetization and remanent magnetization.

*The reported study was funded by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation in the framework of scientific projects contest carried out by scientific teams of research centers and (or) scientific laboratories of educational organizations of higher education (project ID 11.1948.2017/4.6).*

/Сплавы на основе соединения $SrFe_{12}O_{19}$ не смотря на относительно низкие гистерезисные характеристики благодаря низкой стоимости, высокой коррозионной стойкости, высокой

(температурной и временной) стабильности являются самыми массовыми по объемам производства среди все систем для производства постоянных магнитов. В связи с этим исследование закономерностей формирования структуры и магнитных свойств сплавов системы Sr-Fe-O, полученных методом кристаллизации оксидного стекла с целью повышения гистерезисных свойств является актуальной как научной, так и практической точек зрения.

В качестве исходных компонентов для получения магнитотвердых материалов на основе соединения $SrFe_{12}O_{19}$ использовали смесь оксидов $SrO$-$Fe_2O_3$-$B_2O_3$. Данную смесь нагревали до 1150, 1200, 1250, 1300 и 1350°C и выдерживали в алундовом тигле в течение 0, 20, 25, 35 и 60 минут соответственно, что косвенно приводило к легированию сплавов Al, после чего сплавы закаливались на быстро вращающийся барабан. На следующем этапе все сплавы подвергались кристаллизационному отжигу и химическому травлению. Для исследования использовался рентгеноструктурный анализ (ДРОН-4, CoKα), рентгенофлуоресценый анализ (Rigaku, Primus II), мессбауэровскую спектроскопию (МС-110Е) и измерение магнитных свойств (VSM-250, АМТ-4).

По результатам исследований установлено, что сплавы в состоянии после закалки содержали до 3 % Al и представляли собой смесь аморфной фазы и гематита (2-5 %). По данным фазового анализа отжиги синтезированных образцов приводили к кристаллизации аморфной фазы, а химическое травление способствовало получению порошков с 95 – 98 % фазы гексаферрита стронция и небольшого количества (5 – 2 %) гематита. Исследования магнитных свойств показали, что с увеличением содержания Al коэрцитивная сила ведет себя экстремально с максимумом в 454,9 А/м (5,69 кЭ) при содержании Al 1,79 %, при монотонном снижении намагниченности насыщения и остаточной намагниченности.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерством образования и науки Российской Федерации в рамках проекта, проводимого научными коллективами исследовательских центров и (или) научных лабораторий образовательных организаций высшего образования (ID проекта 11.1948.2017 / 4.6).*

**********

## ФАЗООБРАЗОВАНИЕ, МАГНИТНЫЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК FE-TI-B, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО НАПЫЛЕНИЯ

**Шефтель Е.Н. [1], Теджетов В.А.[1], Харин Е.В.[1], Усманова Г.Ш.[1], Кирюханцев-Корнеев Ф.В.[2]**

*[1] Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, Москва, Россия*

*[2]НИТУ МИСиС, Москва, Россия*

velmurad@yandex.ru

PHASE-FORMATION, MECHANICAL AND MAGNETIC PROPERTIES OF FE-TI-B FILMS OBTAINED BY MAGNETRON SPUTTERING

E.N. Sheftel, V.A. Tedzhetov, E.V. Harin, G.Sh. Usmanova, Ph.V. Kiryukhantsev-Korneev

Elemental composition, morphology, phase-structural state, mechanical and static magnetic properties of Fe-Ti-B films, obtained by magnetron sputtering method, are studied. In dependence on the deposition conditions and chemical composition of the deposited films nanocrystalline (single-, two- and four-phase) or XRD-amorphous structure are formed in the films. Single-phase films, whose phase composition is represented by bcc solid solution, α-Fe(Ti,B), are characterized by high nanohardness value and low Young modulus. All nanocrystalline films are ferromagnets with a high value of $B_s$ (up to 2.13 T).

Авторами настоящей работы ранее был разработан сплав (Fe-9,5%Si-5,5%Al)−$TiB_2$ [1], получаемый через слиток (объёмный материал), с микрокристаллической структурой, характеризующийся уникальным сочетанием магнитных и механических (высокая износостойкость и твердость) свойств. Данная работа представляет этап исследований, выполняемых авторами, целью которых является получение уникального комплекса магнитных и механических свойств на пленочном нанокристаллическом материале состава α-Fe+$TiB_2$. В работе методом DC магнетронного напыления получены плёнки с использованием двух типов составных мишеней – Fe диск, покрытый сегментами керамики $TiB_2$ и TiB диск, покрытый Fe чипами [2]. Представлены результаты исследований элементного состава, морфологии, фазово-структурного состояния, механических (твердость $H$, модуль Юнга $E$ и упругое восстановление $W$) и статических магнитных ($B_S$, $H_C$) свойств, полученных при осаждении и затем отожжённых в вакууме при температурах 200, 300, 400, 500°C плёнок.

По данным анализа элементного состава (Табл.1) в полученных пленках содержание Ti и B

увеличивается от 0 до 16.6 ат.% и от 0 до 28.9 ат.%, соответственно с увеличением площади боридной керамики в мишени 0 до 37 см$^2$. Все пленки содержат примесный кислород в количестве, не превышающем 3 ат.%, что связано, по-видимому, с низким вакуумом (~$10^{-3}$ Па) при предварительной откачке и использованием порошковой керамики $TiB_2$.

В зависимости от способа изготовления сегментов боридной керамики для мишени (метод СВС или горячее прессование), от концентрации Ti и величины соотношения концентраций $C_B/C_{Ti}$ (ат.%) в пленках в них формируется различный фазовый состав (Табл.1): а) однофазные – ОЦК твёрдый раствор α-Fe(Ti,B) ($C_B/C_{Ti}\geq2$), плёнки получены из мишени с СВС керамикой $TiB_2$; б) 4-х фазные – α-Fe+α-Ti+$Fe_2B$+$Ti_2B_5$, плёнки получены из мишени с горячепрессованными чипами $TiB_2$; в) двухфазные – α-Fe+α-Ti, α-Fe+$Fe_2B$, α-Fe+FeTi ($C_B/C_{Ti}$)<2), плёнки получены из мишени с СВС керамикой $TiB_2$ и TiB; г) рентгеноаморфные, пленки с наибольшей из исследованных суммарной концентрацией Ti и B (Табл.1). Все плёнки, кроме рентгеноаморфных, имеют нанокристаллическую структуру. Размер зерна, в зависимости от химического состава плёнок, изменяется в интервале ~4÷~45 нм.

В однофазных плёнках об образовании твёрдого раствора Ti и B в α-Fe с ОЦК структурой свидетельствуют данные рентгеновской дифракции – величина периода кристаллической решетки фазы существенно превышает табличное значение для фазы α-Fe (2.866 Å) (Табл.1). При увеличении содержания Ti и B в пленках степень обогащения твёрдого раствора легирующими элементами растёт, а размер зерна ОЦК фазы уменьшается. Отжиг однофазных пленок при температурах 200÷500°C приводит к обеднению твердого раствора легирующими элементами, тем в большей степени, чем выше температура отжига, о чем свидетельствует уменьшение периода кристаллической решётки ОЦК фазы, и к образованию фазы $Fe_3B$. Отжиг не приводит к росту зерна фазы α-Fe(Ti,B).

В двух- и четырехфазных нанокристаллических пленках основной фазой является α-Fe, а количество других фаз не превышает 25 об.% (Табл.1). Эти пленки характеризуются термической стабильностью фазового состояния вплоть до 500˚C.

Таблица 1 – Химический, фазовый состав и структура исследованных пленок в исходном состоянии

| Химический состав, ат.% | $C_B/C_{Ti}$ | Фаза [об.%] | $D$, нм | $a/c$, Å |
|---|---|---|---|---|
| $Fe_{97.8}O_{2.2}$ | – | α-Fe [~100] | 45.6 | 2.872 |
| $Fe_{97.5}Ti_{0.5}B_{0.5}O_{1.5}$ | 1.0 | α-Fe(Ti,B) [~100] | 24.4 | 2.879 |
| $Fe_{96.2}Ti_{1.0}B_{1.0}O_{1.8}$ | 1.0 | α-Fe(Ti,B) [~100] | 35.5 | 2.879 |
| $Fe_{94.4}Ti_{2.0}B_{1.9}O_{1.7}$ | 1.0 | α-Fe(Ti,B) [~100] | 34.1 | 2.885 |
| $Fe_{87.1}Ti_{3.7}B_{7.2}O_{2.0}$ | 1.9 | α-Fe(Ti,B) [~100] | 11.9 | 2.889 |
| $Fe_{72.4}Ti_{5.4}B_{19.2}O_{3.0}$ | 3.6 | α-Fe(Ti,B) [~100] | 6.5 | 2.934 |
| $Fe_{90.1}Ti_{3.0}B_{4.1}O_{2.8}$ | 1.4 | α-Fe(Ti,B) [44] | 38.1 | 2.874 |
| | | α-Ti [16] | 9.6 | 3.004/4.438 |
| | | $Fe_2B$ [20] | 4.7 | 5.053/4.205 |
| | | $Ti_2B_5$ [20] | 15.6 | 3.026/13.429 |
| $Fe_{90.6}Ti_{2.4}B_{3.2}O_{3.8}$ | 1.3 | α-Fe [97] | 26.1 | 2.863 |
| | | α-Ti [3] | 47.8 | 2.936/– |
| $Fe_{92.2}Ti_{2.6}B_{4.1}O_{1.1}$ | 1.6 | α-Fe [94] | 16.4 | 2.866 |
| | | α-Ti [6] | 8.6 | 2.944/4.745 |
| $Fe_{90.0}Ti_{2.9}B_{5.3}O_{1.8}$ | 1.8 | α-Fe [75] | 8.2 | 2.863 |
| | | $Fe_2B$ [25] | 22.7 | 5.113/4.318 |
| $Fe_{85.7}Ti_{7.8}B_{6.5}$ | 0.8 | α-Fe [90] | 15.6 | 2.868 |
| | | FeTi [10] | 24.1 | 2.968 |
| $Fe_{80.0}Ti_{15.7}B_{4.3}$ | 0.3 | α-Fe(Ti,B) [77] | 3.6 | 2.875 |
| | | FeTi [23] | 4.5 | 2.981 |
| $Fe_{80.5}Ti_{16.1}B_{3.4}$ | 0.2 | рентгеноаморфная фаза | | |
| $Fe_{72.0}Ti_{16.6}B_{8.9}O_{2.5}$ | 0.5 | рентгеноаморфная фаза | | |
| $Fe_{54.8}Ti_{15.8}B_{27.4}O_{2.0}$ | 1.7 | рентгеноаморфная фаза | | |
| $Fe_{54.5}Ti_{14.3}B_{28.9}O_{2.3}$ | 2.0 | рентгеноаморфная фаза | | |

Механические свойства, изученные на однофазных пленках, демонстрируют высокую твердость (12.8÷21.7 ГПа) и низкие значения модуля упругости (159÷221 ГПа), что в соответствие с [3] позволяет ожидать высокой стойкости к упругой деформации разрушения и уменьшения пластической деформации материала в условиях износа.

Все плёнки с нанокристаллической структурой являются ферромагнетиками. Индукция насыщения, $B_s$, однофазных (ОЦК твёрдый раствор α-Fe (Ti, B)) плёнок, в зависимости от химического состава, меняется в пределах 0.95÷2.13 Тл. Отжиг при температуре 200°C этих пленках приводит к изменению величины $B_s$ в пределах 1.9÷2.1 Тл, что связано с обеднением твёрдого раствора B и Ti. Дальнейшее повышение температуры отжига практически не влияет или слабо влияет на величину $B_s$.

Величина коэрцитивной силы $H_c$ всех исследованных плёнок в исходном и отожжённом состоянии сохраняет значения, соответствующие магнитно-мягким материалам (3÷52 Э). Величина $H_c$ зависит, согласно модели случайной анизотропии, от соотношения величин, определяющих магнитокристаллическую (размер зерна) и магнитоупругую (микродеформация в зерне) анизотропию. Рост величины $H_c$ с повышением температуры отжига объясняется наличием в плёнках, по крайней мере, двух фаз (твёрдый раствор на основе α-Fe и $Fe_3B$) с различными индукциями насыщения и появлением в этой связи дополнительной магнитостатической анизотропии.

Пленки $Fe_{54.5}Ti_{14.3}B_{28.9}O_{2.3}$ с аморфной (рентгеноаморфной) структурой являются суперпарамагнетиками, величина $B_s$ которых, в зависимости от температуры отжига и времени выдержки (1-5 часов), меняется от 0.08 до 0.63 Тл. Отжиг при 500°C в течение 9.5 часов привёл к появлению в плёнке ферромагнитной фазы с обменным взаимодействием между зёрнами, которая методом рентгеновской дифракции не выявлена.

Полученные в работе данные могут быть использованы для оптимизации составов мишеней и технологических параметров магнетронного напыления с целью получения пленок требуемого химического и фазового состава.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (18-03-00502 А).*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. В.К. Григорович, Е.Н. Шефтель, Р.Е. Струг и др. Металлы, 1993, №6, с.173-177
2. E.N. Sheftel, V.A. Tedzhetov, E.V. Harin, et al. Phys. Status Solidi C, 2016, 13, 10-12, P.965-971
3. A. Leyland and A. Matthews. Wear, 2000, 246, 1–11.

**********

## МАГНЕТОРЕЗИСТИВНЫЕ СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ $Sr_2FeMoO_6$

**Васильев А.В., Федоровский А.Г., Трусов Л.А.**
*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия*
*a.vasiliev@inorg.chem.msu.ru*

MAGNETORESISTIVE GLASS-CERAMIC COMPOSITES BASED ON $Sr_2FeMoO_6$

Vasiliev. A.V., Fedorovsky A.G., Trusov L.A.

The problem of synthesis of double perovskites nanosized particles and composites based on them, with the CMR effect (colossal magnetoresistance) was solved. A promising way of forming such materials by controlled crystallization of the magnetic phase in a multicomponent oxide precursor. The proposed method, on the one hand, makes it possible to form a material with a microstructure characterized by an ensemble of conducting ferromagnetic particles separated by thin dielectric interlayers (with an increased effect of tunneling magnetoresistance (TMS)), and on the other hand, can be used as a method for obtaining monodisperse nanocrystalline powders of double perovskites, as a basis for creating a different of magnetoresistive materials. Glass formation in systems (CaO, SrO) - ($Fe_2O_3$, $Cr_2O_3$) - ($MoO_3$, $ReO_3$) -$B_2O_3$ was studied, the thermocrystallization of glasses in different atmospheres was studied, and the main functional characteristics of composites such as magnetoresistance, electrical conductivity, and magnetic properties were studied. Composites with a value of the tunnel magnetoresistance of more than 2% were obtained.

Двойные перовскиты вблизи температуры Кюри способны сильно менять электрическое сопротивление в приложенном магнитном поле, это так называемый эффект колоссального магнитосопротивления (КМС). Такие материалы являются перспективными для изготовления различных магниточувствительных датчиков. Одним из вариантов получения подобных материалов может быть кристаллизация перовскитов в многокомпонентном оксидном стекле. В результате может образоваться стеклокерамический композит, в котором зерна перовскита находятся в аморфной или

кристаллической боратной матрице и разделены диэлектрическими прослойками матричных фаз.

Были синтезированы 2 серии образцов с идентичными составами, но отличающиеся по способу получения. Серия № 1 была получена по стеклокерамической методике [1]. Для этого были синтезированы аморфизованные образцы номинального состава $Sr_2FeMoO_6$ + $4SrB_2O_4$ (образец 1-1), $Sr_2FeMoO_6$ +$3SrB_2O_4$ (образец 1-2). Полученные аморфизованные прекурсоры подвергались восстановительным отжигам в атмосфере 95 % аргона и 5 % водорода при температурах и в течение двух часов (образцы 1-1-800, 1-1-900 и 1-2-800, 1-2-900 соответственно).

Серия № 2 получалась по керамической методике путем отжига перемолотых в шаровой мельнице прекурсоров номинального состава $Sr_2FeMoO_6$. Полученную керамику смешивали с карбонатом стронция и борной кислотой для получения композитов номинального состава $Sr_2FeMoO_6$ + $4SrB_2O_4$ (образец 2-1), $Sr_2FeMoO_6$ + $3SrB_2O_4$ (образец 2-2) и подвергали изотермическому отжигу в восстановительной атмосфере в аналогичных серии № 1 условиях.

Рентгенофазовый анализ образцов 1-1 и 1-2 показал, что аморфизованные образцы содержат примесь фазы $SrMoO_4$, причем ее содержание убывает с увеличением содержания оксида бора в образце. Методом магнетометрии было установлено, что аморфизованные образцы 1-1 и 1-2 не содержат ферромагнитных фаз, характеризуются обратимой линейной зависимостью намагниченности от приложенного магнитного поля и ожидаемо парамагнитны. Магнитная восприимчивость составляет $9{,}7\cdot10^{-6}$ для образца 1-1 и $1{,}1\cdot10^{-5}$ для образца 1-2, что даёт значение эффективного магнитного момента около μБ на один атом марганца (с учетом диамагнитных вкладов ионов). Это несколько ниже чем у $Mn^{4+}$ (~ 3 μБ) или $Mn^{3+}$ (~ 4 μБ), что может говорить о существовании антиферромагнитных взаимодействий в стекле.

Изотермический отжиг аморфизованных образцов в восстановительной атмосфере приводит к образованию целевой фазы $Sr_2FeMoO_6$. По данным РФА в образцах 1-1-800 и 1-1-900 присутствуют фазы $Sr_2FeMoO_6$, $SrB_2O_4$, $Sr_2B_2O_5$, $Sr_2B_2O_5$, $SrMoO_4$. С увеличением температуры отжига увеличивается содержание фазы $Sr_2FeMoO_6$ и уменьшается количество $Sr_2FeMoO_6$. В образцах 1-2-800 и 1-2-900 наблюдается аналогичная системе 1-1 тенденция увеличения содержания $Sr_2FeMoO_6$ с ростом температуры отжига.

Образцы сравнения серии 2 имеют идентичные рентгенограммы и магнитные характеристики, что вероятно связано с достижением равновесия при восстановительных отжигах.

По данным магнитометрии стеклокерамика является мягким ферромагнетиком с коэрцитивной силой менее 300 Э.

Согласно литературным данным намагниченность насыщения порошка манганита составляет 40 э.м.е./г [2]. Выход фазы $Sr_2FeMoO_6$ от теоретического можно вычислить исходя из отношения $Ms_{glassceramic} / \left[ \omega_{Sr_2FeMoO_6} Ms_{Sr_2FeMoO_6} \right]$, где $\omega_{Sr_2FeMoO_6}$ массовая доля двойного перовскита в стеклокерамике. Таким образом выход $Sr_2FeMoO_6$ в стеклокерамике, полученной отжигом при 900°, составляет 27.8%. Относительно низкий выход целевой фазы может быть связан с высокой стабильностью аморфизованного прекурсора.

При 77К в приложенном поле 17 кЭ магнетосопротивление составляет 2,1%, что является рекордом для стеклокерамики на основе фаз двойных перовскитов.

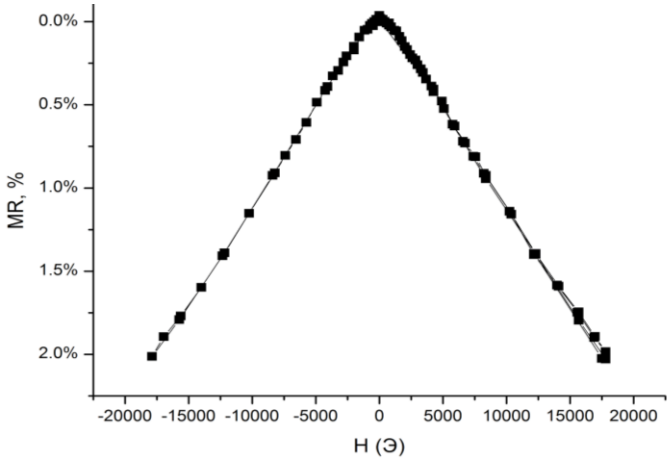



Рис. 1. Полевая зависимости магнетоспротивления для образца 1-2-900.

Таким образом, методом скоростной закалки расплава и последующей термообработки в смеси

95% и 5% впервые получены образцы стеклокерамики, содержащей фазу $Sr_2FeMoO_6$. Намагниченность насыщения стеклокерамики достигает 5 э.м.е./г. Показано, что увеличение температуры кристаллизации приводит к существенному повышению выхода целевой фазы. Магнетосопротивление достигает 2,1% в полях до 17 кЭ. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-03-00888 а.

1. S.E. Kushnir, A.V. Vasil'ev, D.D. Zaitsev et al. Surface Investigation X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques, 2008, V 2, № 1, 34-36.
2. Q. Zhang, G.H. Rao, Y.G. Xiao et al. Physica B: Condensed Matter, 2006, V 381, I. 1-2, 233-238.

**********

## МАГНИТНЫЕ ГИСТЕРЕЗИСНЫЕ СВОЙСТВА ПОРОШКОВОГО МАГНИОТВЁРДОГО СПЛАВА FE-28CR-7CO

**Абашев Д.М.[2], Миляев И.М.[1], Буряков И.Н.[2], Юсупов В.С.[1], Зеленский В.А.[1], Сиротинкин В.П.[1], Лазоренко Г.Ю.[1]**

*[1]Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Москва, Россия*

*[2]АО «Спецмагнит», Москва, Россия*

d.abshv@gmail.com, imilyaev@mail.ru

MAGNETIC HYSTERESIS PROPERTIES OF THE POWDER HARD MAGNETIC FE-28CR-7CO ALLOY

The study of the formation of the operational magnetic hysteresis properties of the magnetic alloy Fr-27Cr-7Coi (in mass. %) was carried out. The study was carried out by the method of experiment planning using the software complex "Statgraphics Centurion XVI.II". The obtained level of magnetic hysteresis properties at a lower content of Co by 53 % is not worse, but even higher than that of industrial alloys (GOST 24897-81).

Магнитотвёрдые материалы системы Fe-Cr-Co, обладая высокими магнитными гистерезисными и механическими свойствами, нашли широкое применение в производстве высококачественной акустической аппаратуре, в поляризованных реле, датчиках стабилизации полёта артиллерийских снарядов и реактивных снарядов систем залпового огня и во многих других устройствах и аппаратах, которые испытывают в первую очередь большие статические и динамические нагрузки. Отечественная промышленность освоила производство магнитотвёрдых FeCrCo сплавов с 15 масс. % кобальта как в виде сортового и листового проката, так и в виде литых заготовок [1].

В настоящее время в связи с острым дефицитом кобальта и его резким подорожанием (цена достигла 100 $/кг) встаёт проблема разработки новых магнитотвёрдых сплавов как с более низким содержанием кобальта, так с экономией его в процессе промышленного производства.

С точки зрения поставленной проблемы целесообразным представляется проведение изучения порошковых магнитотвёрдых FeCrCo материалов с 7-10 масс. % кобальта, т.к. именно порошковая технология производства сплавов и изделий из них позволяет резко уменьшить расход исходных сырьевых материалов. Ещё в 80-е годы прошедшего столетия сотрудники и Bell Laboratories (США) [2] показали перспективность магнитотвёрдых FeCrCo сплавов с низким содержанием кобальта с точки зрения получения на них достаточно высоких магнитных гистерезисных свойств. В ИМЕТ РАН в последнее время на магнитотвёрдых FeCrCo сплавах с 10 масс. % Co были получены высокие магнитные гистерезисные свойства: $B_r > 1{,}3$ Тл, $H_{cB} > 44$ кА/м и $(BH)_{макс} > 40$ кДж/м$^3$, которые превышают аналогичные свойства широко известных сплавов ЮНДК с 24 масс. % Co [3].

Целью настоящей работы является изучение магнитных гистерезисных свойств магнитотвёрдых порошковых FeCrCo сплавов с 7 масс. % Co.

Для приготовления порошковых образцов магнитотвёрдого сплава Fe-28Cr-7Co использовали порошки железа (марки ПЖРВ, ГОСТ 9849-86) с размером частиц 0,07-0,16 мм), хрома (ПХЕ-1) и кобальта с частицами < 0,07 мм. Смешение порошков проводили в турбулентном смесителе С2.0, компактирование образцов осуществляли на ручном прессе в разъёмной матрице с внутренним диаметром 13,6 мм при давлении 600 МПа. Сырые заготовки имели относительную плотность 78-80%. Спекание проводили в вакуумной шахтной печи СШВ-1,25/24-41 в вакууме $10^{-2}$ Па при температуре 1420$^0$С в течение 2,5 часов. Магнитные гистерезисные свойства измеряли на гистерезисграфе «Permagraph L».

В таблице 1 приведены результаты полученных магнитных гистерезисных свойств исследуемого

сплава после различных режимов термообработки. Данные таблицы 1 показывают, что при снижении скорости охлаждения в процессе проведения термомагнитной обработки (ТМО) в температурном интервале 660-580$^0$С остаточная индукция $B_r$ остаётся практически постоянной (в пределах погрешности измерений), тогда как коэрцитивная сила $H_{cB}$ и максимальное энергетическое произведение $(BH)_{макс}$ возрастают. Резкий рост $(BH)_{макс}$ (более чем на 30%) после обточки образца (образец 6) со снятием окисного слоя объясняется тем, что при обработке под закалку и при проведении термообработки на его поверхности образуется магнитомягкий слой (магнетит), который резко уменьшает выпуклость кривой размагничивания образца во втором квадранте и, как следствие, уменьшает $(BH)_{макс}$. На рис. 1 приведены кривые размагничивания (а) и намагничивания (б) образца 6. Хорошо видно, что, во-первых, кривая размагничивания (а) характеризуется высокой степенью выпуклости ($\eta = (BH)_{макс} / B_r \cdot H_{cB} = 72\%$) и, во-вторых, кривая намагничивания в полях до 40 кА/м имеет низкое значение магнитной восприимчивости, что скорее всего свидетельствует о механизме процесса перемагничивания данного сплава путём перемагничивания однодоменных частиц сильномагнитной фазы однородным вращением магнитных спинов атомов этой частицы.

Полученный на порошковом магнитотвёрдом сплаве Fe-28Cr-7Co уровень магнитных гистерезисных свойств значительно превышает аналогичные свойства порошковых низкокобальтовых сплавов работы [2], а по величине максимального энергетического произведения $(BH)_{макс}$ превышает литые сплавы ЮНДК

Таблица 1-Магнитные гистерезисные свойства магнитотвёрдого сплава Fe-28Cr-7Co

| | Термообработка | $B_r$ Тл | $H_{cB}$ кА/м | $(BH)_{макс}$ кДж/м$^3$ |
|---|---|---|---|---|
| | Закалка от 1100$^0$С + ТМО (660$^0$С(10 мин) + охл. до 580$^0$С с V1 = 10 $^0$С/час) + охл. до 500$^0$С с V2 = 5 $^0$С/час + отпуск в интервале 500-460$^0$С | 1,33 | 24,6 | 20,6 |
| | Закалка от 1100$^0$С + ТМО (660$^0$С(10 мин) + охл. до 580$^0$С с V1 = 8 $^0$С/час) + охл. до 500$^0$С с V2 = 5 $^0$С/час + отпуск в интервале 500-460$^0$С | 1,35 | 31,6 | 26,3 |
| | Закалка от 1100$^0$С + ТМО (660$^0$С(10 мин) + охл. до 580$^0$С с V1 = 6$^0$С/час) + охл. до 500$^0$С с V2 = 5 $^0$С/час + отпуск в интервале 500-460$^0$С | 1,32 | 34,5 | 27,2 |
| | Закалка от 1100$^0$С + ТМО (660$^0$С(10 мин) + охл. до 580$^0$С с V1 = 4 $^0$С/час) + охл. до 500$^0$С с V2 = 5 $^0$С/час + отпуск в интервале 500-460$^0$С | 1,34 | 38,8 | 31,6 |
| | Закалка от 1100$^0$С + ТМО (660$^0$С(10 мин) + охл. до 580$^0$С с V1 = 3 $^0$С/час) + охл. до 500$^0$С с V2 = 3 $^0$С/час + отпуск в интервале 500-460$^0$С | 1,32 | 43,75 | 31,3 |
| | Обточка образца 5 с диаметра 12,5 мм на диаметр 12 мм | 1,32 | 43,85 | 41,4 |
| | Измерение образца 6 на сертифицированной установке в АО «Спецмагнит» | 1,31 | 45,2 | 42,6 |

.

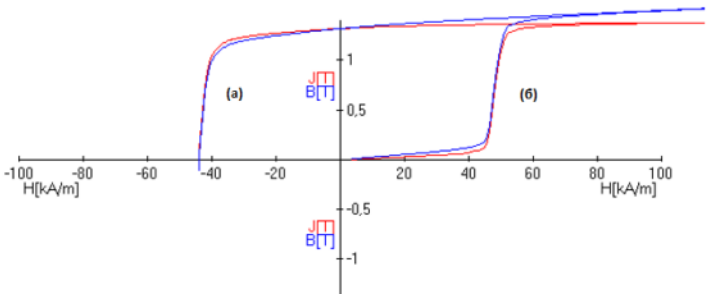



Рис.1. Кривые размагничивания (а) и намагничивания (б) образца 6 порошкового сплава Fe-28Cr-7Co

В заключение можно сказать, что порошковый магнитотвёрдый сплав Fe-28Cr-7Co по своим магнитным гистерезисным свойствам вполне соответствует лучшим магнитотвёрдым сплавам данного класса. Однако для его коммерциализации потребуются дополнительные усилия, связанные со снижением стоимости используемых порошковых материалов.

*Работа выполнена в рамках государственного задания №007-00129-18-00 при финансовой поддержке государственного контракта ФЦНТП №14.579.21.0149 от 26.09.2017 г.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. ГОСТ 24897-81 Материалы магнитотвёрдые деформируемые. Марки, технические требования и методы контроля. Москва, Госкомитет СССР по стандартам.

2. M.L. Green, R.C. Sherwood, and C.C. Wong, J. Appl. Phys., 1982, 53(3), 2398 – 2400.
3. I.M. Milyaev, M.I. Alymov, I.N. Bouriakov, V.S. Yusupov, and D.M. Abashev, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 347 (2018) 012053 doi: 10.1088/1757 – 899X/347/1/012053.

**********

## ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРОМЕТР МИКРОВОЛНОВОЙ ПЛАЗМЫ ДЛЯ АНАЛИЗА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ МАГНИТНЫХ СПЛАВОВ

**Абашева А.А., Комарьков Д.В., Кучумов В.А.**
*АО «Спецмагнит», Россия, 127238 Москва, Дмитровское ш.,58.*
magnetest@yandex.ru

## MICROWAVE PLASMA'S EMISSION SPECTROMETER FOR ANALYSIS OF MULTICOMPONENT MAGNET ALLOYS.

Abasheva A.A., Komarkov D.V, Kuchumov V.A.

The aim of this report is minimization of the error in analysis of multicomponent magnetic alloys. Hard-magnetic deformable materials based on alloys of iron, chromium and cobalt were taken for this research. To achieve this goal, sample preparation procedures and conditions for spectral registration was optimized.

Разработанный на АО «Спецмагнит» опытный образец атомно-эмиссионного спектрометра с микроволновой плазмой проходит производственную апробацию в процессе серийного производства многокомпонентных магнитных сплавов.

В качестве источника возбуждения эмиссионных спектров атомов и ионов основных элементов и элементов примесей применен микроволновый емкостной разряд (СМР) [1].

Возбуждение элементов пробы происходит в объемном тороидальном СМР-разряде, который формируется в плазмотроне, выполненном в виде двойной коаксиальной трубы. В качестве плазмообразующего газа применяется азот (расход ~10 дм$^3$/мин), вводимый тангенциально через завихритель при введении раствора пробы потоком аргона через аксиальное отверстие центрального электрода [1,2].

Для повышения надежности и точности анализа применен метод сложения нескольких аналитических линий и линий сравнения [2], применен алгоритм анализа для устранения дрейфа сигнала по контрольным пробам в процессе анализа и обязательная нормировка результатов анализа всех основных и примесных элементов к 100 %.

В докладе изложены результаты, полученные при разработке методики высокоточного определения содержаний хрома, кобальта, железа, алюминия, ванадия, ниобия и титана в сплавах типа ХК. Погрешность анализа компонентов в сплавах составляет от 0.2 до 0.8 % отн. для различных элементов.

На спектрометре АЭС МП также разработаны и внедрены в производство высокоточные методики компонентного анализа магнитных сплавов типа НМб, КС и ЮНДК и методики входного контроля чистых металлов алюминия, никеля, кобальта, железа, меди, неодима и самария.

[1] V.A.Kuchumov, Yu.I. Korovin, V.V.Druzhencov, Spectral characteristics of the capacitively coupled microwave of atmosfepheric pressure, IV International Workshop, Microwave discharges: Fundamentals and applications, Yanus, p. 229-234, Moscow, 2001.

[2] P.W.J.M. Boumans, Ed. Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy – Part II, Applications and Fundamentals (John Wiley & Sons, New York, 1987).

**********

# ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ГИСТЕРЕЗИСНЫЕ СВОЙСТВА ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА НА ОСНОВЕ $Fe_3O_4$, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ МЕХАНОЛЕГИРОВАНИЯ ОКСИДАМИ РЗМ: Pr И Dy, ПОСЛЕ ТЕРМООБРАБОТОК

**Бордюжин И. Г.**
*НИТУ «МИСиС», Москва, Россия*
misis.magnetlab@gmail.com

PHASE COMPOSITION AND HYSTERESIS PROPERTIES OF Fe3O4-BASED IRON OXIDES OBTAINED BY MECHANICAL ALLOYING WITH RE OXIDES: Pr AND Dy, AFTER HEAT TREATMENT

Bordyuzhin I. G.

The work goal was to study the effect of mechanical alloying and the annealing temperature in the range 200-700 °C on the phase composition and hysteresis properties evolution of iron oxide powders doped with oxides of Pr and Dy in an amount of 10% obtained by high-energy ball milling in the inert atmosphere for 15 hours. It was found that the change in the specific remanence and specific saturation magnetization in a field 1600 kA/m clearly correlates with a change of the $Fe_3O_4$ mass fraction in the powders and is maximal after 500 °C annealing with a powder content of 88% $Fe_3O_4$, 12% $PrFeO_3$ and 82% $Fe_3O_4$, 18% $DyFeO_3$, respectively. The dependence of the specific saturation magnetization on the $Fe_3O_4$ phase content initially correlates well with the theoretical calculations of its value depending on the $Fe_3O_4$ content at its contents less than 88% and 82%, respectively. Nevertheless, when the content of the $Fe_3O_4$ phase is more than 88% (for $Pr_2O_3$ case) and more than 82% (for $Dy_2O_3$ case) a sharp monotonous decrease in the specific remanence and specific saturation magnetization of the powders occurs - up to ~ 60% of theoretical values. This fact can be associated with a change in the magnetite magnetic structure due to intrusion of RE atoms into its lattice.

The change in the coercivity $H_{ci}$ during the heat treatment occurs with a monotonic increase in its values as the $RFeO_3$ phase content increases, and further its values are determined by the FeO phase content, the amount of which increases sharply after annealing at 600 °C and higher. This growth of the coercivity with the increase of $RFeO_3$ can be caused by the release of RE atoms from the magnetite lattice, that positively affects both on the growth of the magnetization of the powders and on the coercivity growth.

Целью настоящей работы было исследование закономерностей изменения фазового состава и гистерезисных свойств в зависимости от температуры термообработки в интервале 200 – 700 °C механоактивированных порошков оксидов железа, легированных оксидами Pr и Dy в количестве 10 % по массе, полученных методом высокоэнергетического помола в инертной атмосфере в течение 15 часов. Установлено, что изменение удельной остаточной намагниченности и намагниченности насыщения в поле 1600 кА/м явно коррелирует с изменением массовой доли фазы $Fe_3O_4$ в порошках и носит экстремальный характер с максимумом при содержании в порошках примерно 88 % $Fe_3O_4$, 12 % $PrFeO_3$ и 82 % $Fe_3O_4$, 18 % $DyFeO_3$ соответственно, что достигается после отжига при 500 °C в течение 30 минут. Зависимость удельной намагниченности насыщения (в поле 1600 кА/м) от содержания фазы $Fe_3O_4$ поначалу хорошо коррелирует с теоретическими расчётами её значений в зависимости от содержания фазы $Fe_3O_4$ при её содержаниях менее 88 % и 82 %, соответственно. Однако, далее при содержании в порошках фазы $Fe_3O_4$ более 88 % (в случае механоактивации с $Pr_2O_3$) и более 82 % (в случае механоактивации с $Dy_2O_3$) происходит резкое монотонное снижение удельной остаточной намагниченности и удельной намагниченности насыщения порошков – вплоть до ~ 60 % от расчётной (после отжига при 200 °C в случае легирования оксидом Pr). Данный факт предположительно может быть связан с изменением магнитной структуры магнетита вследствие внедрения атомов РЗМ в его решётку.

Изменение коэрцитивной силы $H_{ci}$ в процессе термообработки происходит с монотонным увеличением её значений по мере увеличения содержания рентгеновски обнаруживаемой фазы $RFeO_3$ в порошках, и далее её значения определяются наличием фазы FeO в порошках, количество которой сильно возрастает после 600 °C и выше. Рост коэрцитивной силы по мере увеличения температуры отжига и увеличения содержания фазы $RFeO_3$ может быть обусловлен выходом атомов РЗМ из решётки магнетита, тем самым что положительно может влиять не только на рост намагниченности порошков, но и на увеличение коэрцитивной силы.

**********

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДЛИТЕЛЬНОСТИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ТЕМПЕРАТУРНУЮ СТАБИЛЬНОСТЬ СПЛАВОВ ДЛЯ ПОСТОЯННЫХ МАГНИТОВ ЮНДК35Т5А

**Чередниченко И.В.[1], Айдуллов Р.Н.[1], Бурканов М.В.[1], Валеев Р.А.[1], Шубаков В.С.[2], Жуков Д.Г.[2]**

[1] *Всероссийский институт авиационных материалов, 105005, Москва, ул. Радио, д. 17.* admin@viam.ru.

[2] *Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, Москва, Ленинский проспект, д. 4.* kancela@misis.ru.

RESEARCH OF INFLUENCE HEAT TREATMENT DURATION ON TEMPERATURE STABILITY OF PERMANENT MAGNETS ALLOY YuNDK35T5A

Cherednichenko I.V., Aydullov R.N., Burkanov M.V., Valeev R.A., Shubakov V.S., Zukov D.G.

It is show that values of temperature coefficient of induction at endurance of 550 °C 100 hours can decrease to 30%. By method of the transaction electron-microscopy it is established that in the heat treatment process the volume fraction of high magnetic particles is changes, That gives the chance to regulate temperature coefficient of induction in YuNDK35T5A alloy.

Стабильность постоянных магнитов является важным фактором для конструирования сложных магнитных систем. Анализ литературных данных позволяет сделать вывод, что самыми нестабильными материалами являются ферриты [1], температурный уоэффициент индукции ТКИ = 0,2 %/°С. Самарий кобальтовые магниты [1] тоже обладают не самыми высокими показателями ТКИ = -0,030 ÷ -0,045 %/°С. И только в случае легирования эрбием и гадолинием снижает значения ТКИ до уровня приемлемого в точном приборостроении -0,02 %/°С. Постоянные магниты на основе системы неодим-железо-бор (НЖБ) также показывают неудовлетворительные результаты: ТКИ= -0,12 ÷ -0,08 %/°С. Исключительно низким значением ТКИ в сочетании с высокими значениями коэрцитивной силы и магнитной энергии обладают сплавы системы РЗМ-Fe-Co-B [2], специально разработанными для динамически настраиваемых гироскопов. Особое место в ряду термостабильных магнитных материалах занимают литые постоянные магниты ЮНДК и Fe-Cr-Co. Литые магниты обладают достаточно низким температурным коэффициентом индукции ТКИ = -0,015 ÷ -0,025 %/°С, и достаточно высокой рабочей температурой до 550 °С, что является непревзойденным показателем для всех известных порошковых материалов. Следует отметить, что стабильность постоянным магнитов ЮНДК оказывается тем выше (ТКИ по модулю ближе к нулю), чем совершеннее их кристаллическая структура. Так в случае монокристаллических магнитов ЮНДК ТКИ = -0,008 %/°С.

Во многом температурная стабильность постоянных магнитов ЮНДК обеспечивается структурой, отвечающей за высокие магнитные свойства. Структура высококоэрцитивного состояния (ВКС) сплавов системы Fe-Al-Ni-Co формируется в результате распада метастабильного α-твердого ОЦК-раствора на изоморфные фазы: $\alpha_1$ – обогащенную железом и кобальтом и $\alpha_2$ – никелем и алюминием. Максимальный уровень магнитных свойств указанных сплавов достигается в результате образования структуры, состоящей из слабомагнитной матрицы $\alpha_2$ и периодически расположенных в ней вытянутых, ориентированных в одном направлении, однодоменных выделений сильномагнитной фазы $\alpha_1$, что достигается путем приложением магнитного поля во время отжига при температуре распада (в районе 800 °С). Последующий отжиг окончательно завершает формирование структуры ВКС.

Стабильность постоянных магнитов ЮНДК достаточно хорошо изучена [3-5], но в последнее время появилась информация, что на родственных ЮНДК сплавах Fe-Cr-Co есть возможность изменять температурный коэффициент индукции путем длительного отжига при температуре 500 °С [6-9]. Для сплавов ЮНДК подобных исследований не проводилось. Таким образом, задачей настоящей работы являлось исследование влияния длительности термической обработки на температурную стабильность сплавов для постоянных магнитов ЮНДК35Т5А.

Образцы сплавов ЮНДК35Т5А с направленной структурой диаметром 15 мм и высотой 20 мм обрабатывали на высококоэрцитивное состояние по режиму, рекомендованному в источнике [10] при различных температурах изотермической термомагнитной обработки (ИТМО).

Образцы намагничивали в установке импульсного намагничивания и стабилизировали при температуре 100 °С в течение одного часа. Измерение потока проводили на флюксметре EF 5, с шагом 15-20 °С в интервале (-60 ÷ +100 °С). Значение потокосцепления на каждом шаге брали как среднее 5 измерений. ТКИ рассчитывали по формуле:

$$\text{ТКИ} = \frac{\psi_{\text{стаб}}^{\text{Траб}} - \psi_{\text{стаб}}^{\text{Тк}}}{\psi_{\text{стаб}}^{\text{Тк}} \cdot (\text{Траб} - \text{Тк})} \cdot 100\%.$$

На следующем этапе работы выбранные образцы выдержали при температуре последний ступени отжига в течение 100 часов. Магнитные свойства после отжига на образцах с неоптимальной температурой ИТМО увеличиваются, по сравнению с образцом, который имеет оптимальную температуру ИТМО и свойства которого не меняются с увеличением времени отжига, при этом в широких пределах изменяется ТКИ (до 30%). Данное обстоятельство может быть связано с тем, что при температуре последней ступени отжига продолжают идти диффузионные процессы, перераспределяются компоненты в сильномагнитных и слабомагнитных фазах, огрубляется структура ВКС.

На следующем этапе работы с помощью просвечивающей электронной микроскопии исследовали нанокристаллическую структуру высококоэрцитивного состояния образцов сплава ЮНДК35Т5 в сравнении с образцами, дополнительно отожженными при температуре последней ступени отжига в течение 100ч. С помощью программного комплекса определили объемную долю сильномагнитной $\alpha_1$-фазы образца в высококоэрцитивном состоянии и дополнительно отожжённого образца. Объемная доля сильномагнитной фазы составила 42,96 и 53,11% соответственно.

Анализ данных позволяет сделать заключение, что выделения сильномагнитной $\alpha_1$-фазы после дополнительного отжига имеют более регулярную структуру: меньше отклонений от оси <100>; между выделениями $\alpha_1$-фазы более широкая прослойка немагнитной фазы. Данный факт свидетельствует о том, что при дополнительном отжиге продолжают идти диффузионные процессы, которые отражаются на изменении соотношения фаз, изменении магнитных свойств и стабильности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Чередниченко И.В., Оспенникова О.Г., Пискорский В.П., Валеев Р.А., Бузенков А.В. Новости материаловедения. Наука и техника. 2016. №4 (22). Ст. 6.

2. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Резчикова И.И., Пискорский В.П., Валеев Р.А., Королёв Д.В. Авиационные материалы и технологии. 2015. №S2 (39). С. 24–29.

3. Миткевич А.В. Стабильность постоянных магнитов. Ленинградское отделение. Энергия. 1971. 128 с.

4. Сергеев В.В., Булыгина Т.И. Магнитотвердые материалы. М.: Энергия, 1980. 222 с.

5. Булыгина Т.И., Сергеев В.В. Труды ВНИИЭМ. 1971. Т. 35. С. 18-22.

6. Перминов А.С., Савченко Е.С., Рябова Ю.А., Савченко А.Г., Менушенков В.П., Лилеев А.С. Мир Измерений. 2014. №2, С. 21-25.

7. Перминов А.С., Лаврентьева О.И., Зугаева Д.Г., Шуваева Е.А., Введенский В.Ю., Васильева О.А. Перспективные материалы. 2011. №11. С. 290-294.

8. Перминов А.С., Савченко Е.С., Рябова Ю.А., Савченко А.Г., Менушенков В.П. Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2014. №9. С. 33-36.

9. Шестая международная конференция «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов». Тезисы докладов. М. МИСиС. 2015. С. 294.

10. ГОСТ 17809–72. Материалы магнитотвердые литые. М.: Изд-во стандартов, 2001. 7 с.

**********

## КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ ДЛЯ ПОСТОЯННЫХ МАГНИТОВ ЮНДК25БА И ЮНДК35Т5А, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ С ЖИДКОМЕТАЛЛИЧЕСКИМ ОХЛАДИТЕЛЕМ

**Чередниченко И.В.[1], Бондаренко Ю.А.[1], Ечин А.Б., Колодяжный М.Ю.[1], Нарский А.Р.[1], Сурова В.А.[1], Кузьмина Н.А.[1], Валеев Р.А.[1], Шубаков В.С.[2], Жуков Д.Г.[2]**

*[1] Всероссийский институт авиационных материалов, 105005, Москва, ул. Радио, д. 17.*
admin@viam.ru.

*[2] Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, Москва, Ленинский проспект, д. 4.*
kancela@misis.ru.

THE CRYSTAL STRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF THE ALNICO 5 AND ALNICO 9 ALLOYS MANUFACTURING BY DIRECTIONAL HIGH-GRADIENT METHODS WITH LIQUID METAL COOLER

Cherednichenko I.V., Bondarenko Yu.A., Echin A.B., Kolodiazniy M.Yu., Narskiy A.R., Surova V.A., Kuzmina N.A., Shubakov V.S., Zukov D.G.

*Influence of direct crystallizations parameters for crystalline structure, structure of high coercive station and magnetic properties permanent magnetic alloys Alnico 5 and Alnico 9 with niobium, silicon, carbon and sulfur has been investigated. It is established that Alnico 5 and Alnico 9 alloys have tendency to formation of a regular crystal structures (column or single-crystal); there is an opportunity to make such magnets on the equipment UVNS-5 intended for smelting of shovels for gas-turbine engines.*

Технология получения монокристаллических магнитов и магнитов со столбчатой структурой достаточно хорошо изучена: литьё в холодные формы по методу «обогрева металла металлом» [1–3], вакуумное литьё по затравочной технологии на водоохлаждаемый холодильник, выдвигающийся из печи [4, 5] (видоизмененный метод Бриджмена), – но в последние десятилетия широких исследований в этой области не проводили. Однако приведенные способы кристаллизации обладают одним недостатком – неконтролируемым температурным градиентом: по мере роста кристаллов: даже при выдвижении кристаллизатора из зоны печи, температурный градиент падает, что влечет за собой неуправляемое зарождение зерен. В тоже время известно, что в авиационной промышленности направленную кристаллизацию никелевых сплавов для лопаток газотурбинных двигателей (ГТД) из сплавов ЖС-26, ЖС-32, ЖС-6У, ВЖМ4 и др. успешно проводят по затравочной технологии в установках направленной кристаллизации с использованием жидкометаллического охладителя (алюминия) на высокоградиентной установке УВНК-9 с температурным градиентом 30–40°С/см [6] или на установке УВНС-5 [7], где температурный градиент можно повысить до 100–150°С/см с охладителем – оловом.

Целью настоящей работы было исследование формирования структуры и свойств сплавов для постоянных магнитов ЮНДК25БА и ЮНДК35Т5А, легированных серой, кремнием, углеродом, ниобием, полученных методом направленной кристаллизации с жидко-металлическим охладителем. Сплавы выплавляли в вакуумной индукционной печи, а затем переправляли в высокоградиентной установке УВНС-5 с оптимизацией параметров нагрева металла, подогрева формы, скорости протяжки.

В результате была установлена возможность производить магниты с монокристаллической и столбчатой структурой сплавов ЮНДК25БА, легированных ниобием, кремнием и серой с углом отклонения кристаллографического направления <100> от геометрической оси образца в пределах 10°. Сплавы ЮНДК35Т5А, легированные серой и углеродом хорошо кристаллизуются с образованием столбчатой структуры, а на сплавах ЮНДК35Т5А без добавок есть возможность получить монокристаллическую структуру с углом разориентации до 5°. Магнитные свойства полученных магнитов соответствуют или превышаю требования ГОСТ 17809-72.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Пуцыкин Г.Г., Пашков П.П., Вейциль М.Я. Исследование теплофизических условий получения и структуры кристаллически анизотропных постоянных магнитов // Физика металлов и металловедение. 1963. Т. 15. Вып. 4. С. 118–123.

2. Лобынцев Е.С., Глушко И.М., Кузнецов В.М. Получение магнитов со столбчатой структурой методом литья в сотовые формы // Электротехническая промышленность. Электротехнические стали. 1974. Вып. 9 (38). С. 15–19.

3. Лившиц Б.Г., Еникеев Г.Х., Блатов В.Г. Получение магнитов высоких энергий из сплава ЮНДК35Т5БА в промышленных условиях // IV Всесоюз. конф. по постоянным магнитам. Новочеркасск: АН СССР, 1971. С.38.

4. Скляров А.Е., Чабан И.П., Гриднев А.И., Власов В.Г. Получение монокристаллов сплавов для постоянных магнитов в промышленных условиях // Выращивание тугоплавких редких металлов. М.: Наука, 1973. С. 8–11.

5. Пикунов М.В., И.В. Беляев, Сидоров Е.В. Кристаллизация сплавов и направленной затвердевание отливок. Владимир: Владимирский государственный университет. 2002. 213 с.

6. Колядов Е.В., Герасимов В.В., Висик Е.М. Литье методом направленной кристаллизации с управляемым градиентом температуры на фронте кристаллизации // Литейное производство. 2016. №8. С. 24–26.

7. Бондаренко Ю.А., Ечин А.Б. Направленная кристаллизация жаропрочного сплава с переменным управляемым градиентом // Вопросы материаловедения. 2016. №3 (87). С. 5–58.

**********

# ELECTRONIC AND MAGNETIC PROPERTIES OF TRANSITION-METAL MONOGERMANIDES SYNTHESIZED UNDER HIGH PRESSURE: *AB INITIO* DFT STUDY

**Chtchelkatchev N.M.[1,2,3], Magnitskaya M.V.[2,4], Salamatin D.A.[2,3], Fomicheva L.N.[2], Tsvyashchenko A.V.[2]**

[1]*Landau Institute for Theoretical Physics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia*
[2]*Institute for High Pressure Physics, Russian Academy of Sciences, Troitsk, Moscow, Russia*
[3]*Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny, Moscow Region, Russia*
[4]*Lebedev Physical Institute, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*
*nms@itp.ac.ru*

We report on *ab initio* density-functional calculations of B20-type high-pressure phases in the system $Mn_{1-x}Rh_xGe$ ($0 \le x \le 1$), both in non-magnetic and magnetic state. The end members of this series of compounds, MnGe and RhGe, are known to be completely different in their magnetic properties. While the latter exhibits very weak band ferrimagnetism [1], the former possesses spin moments localized at Mn sites, which form a long-period helix [2]. Another peculiarity of magnetism in MnGe is a pressure-induced transition from a metallic high-spin state (~2 $\mu_B$) to a half-metallic low-spin state (~1 $\mu_B$). So, one should expect that the properties of the compounds $Mn_{1-x}Rh_xGe$ dramatically depend on rhodium content $x$. Our calculations are performed using the pseudopotential method, as implemented in the Quantum Espresso package [3]. We determined the concentration dependence of the density of states, band structure, Fermi surface, magnetization, and other physical properties of the compounds $Mn_{1-x}Rh_xGe$. The effect of applied external pressure on these characteristics is also studied. The obtained results are compared with available experimental and theoretical data. The results for pure RhGe have been briefly published previously [4].

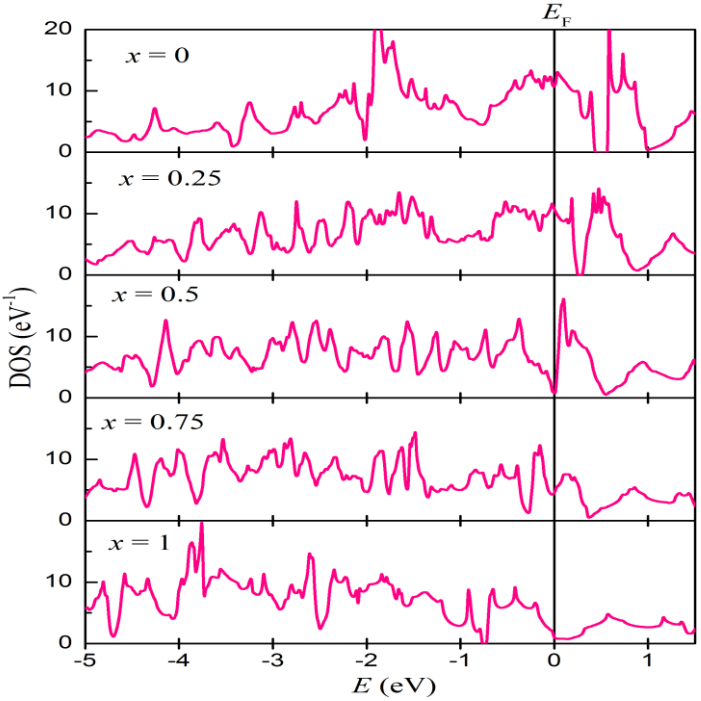



Fig. 1. From top to bottom: The evolution of the density of states in paramagnetic $Mn_{1-x}Rh_xGe$ with increasing Rh concentration $x$ (the $x$ values are indicated on corresponding panels). Energy is measured from the Fermi level $E_F$.

We also performed preliminary calculations of the B20-type compounds $Mn_{1-x}Co_xGe$ ($0 \le x \le 1$), with the aim to explore the difference in behavior of this 3d system with its isovalent and isostructural 4d analog $Mn_{1-x}Rh_xGe$. The calculated $x$-dependence of the lattice parameter in both systems is found to be linear and obey Vegard's law, while the behavior of magnetic moment in the two systems is rather different.

*This work was supported by Russian Science Foundation (grant RSF 18-12-00438). The numerical calculations were carried out using computing resources of the Federal Collective Usage Center Complex for Simulation and Data Processing for Mega-science Facilities at NRC 'Kurchatov Institute', http://ckp.nrcki.ru/. Part of calculations was performed at the cluster of Joint Supercomputing Center, Russian Academy of Sciences.*

REFERENCES:

1. A.V. Tsvyashchenko, V.A. Sidorov, A.E. Petrova, L.N. Fomicheva, I.P. Zibrov, V.E. Dmitrienko. J. Alloys Compd., 2016, 686, 431-437.

2. O.L. Makarova, A.V. Tsvyashchenko, G. Andre, F. Porcher, L.N. Fomicheva, N. Rey, I. Mirebeau. Phys. Rev. B, 2012, 85, 205205 (5 pp.).

3. P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini et al. J. Phys.: Condens. Matter, 2009, 21, 395502 (19 pp.).

4. M.V. Magnitskaya, N.M. Chtchelkatchev, A.V. Tsvyashchenko, D.A. Salamatin, S.V. Lepeshkin, L.N. Fomicheva, M. Budzyński. J. Magn. Magn. Mater., 2018, in press (4 pp.).

**********

## КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ФОРМИРОВАНИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ В СОЕДИНЕНИЯХ ТИПА $Nd_2Fe_{14}B$ С ТИТАНОМ

**Лукин А.А., Крапошин В.С., Эверстов А.А.**

*АО «Спецмагнит», 127238, Москва, Дмитровское шоссе, д. 58*

ont@s-magnet.ru

## CRYSTALLOGRAPHIC MODEL OF MICROSTRUCTURE FORMATION IN $Nd_2Fe_{14}B$ TYPE COMPOUNDS WITH TITANIUM

Lukin A.A., Kraposhin V.S., Everstov A.A.

The aim of present study is explaining of the increase of mechanical and magnetic properties of $Nd_2Fe_{14}B$ type permanent magnets after alloying by titanium and other boride-forming elements using crystallographic models of microstructures. The phase composition and microstructure of $Nd_{15}Al_{0.9}Ti_{1.4}Fe_{ост.}B_{6-9}$ alloy are studied and possibility of coherent junction of phases is analyzed.

До настоящего времени спеченные постоянные магниты (ПМ) типа $(Nd,R)_2(Fe,M)_{14}B$ обладают максимальными энергетическими параметрами. Для большинства химических составов ПМ после операции спекания при температуре T=1080-1100°C применяют низкотемпературную обработку (НТО) при температуре T=500-550°C с последующей закалкой. Однако для ряда химических составов ПМ, легированных такими боридообразующими элементами, как Mo, V, Ti, Nb, оптимальная температура НТО, соответствующая максимальным значениям коэрцитивной силы по намагниченности ($_jH_c$), имеет более высокие значения, соответственно, 830°C (Mo, V,), 750°C (Ti), 650°C (Nb). Обоснование выбора повышенных температур при НТО для данной группы сплавов, как правило, не приводится.

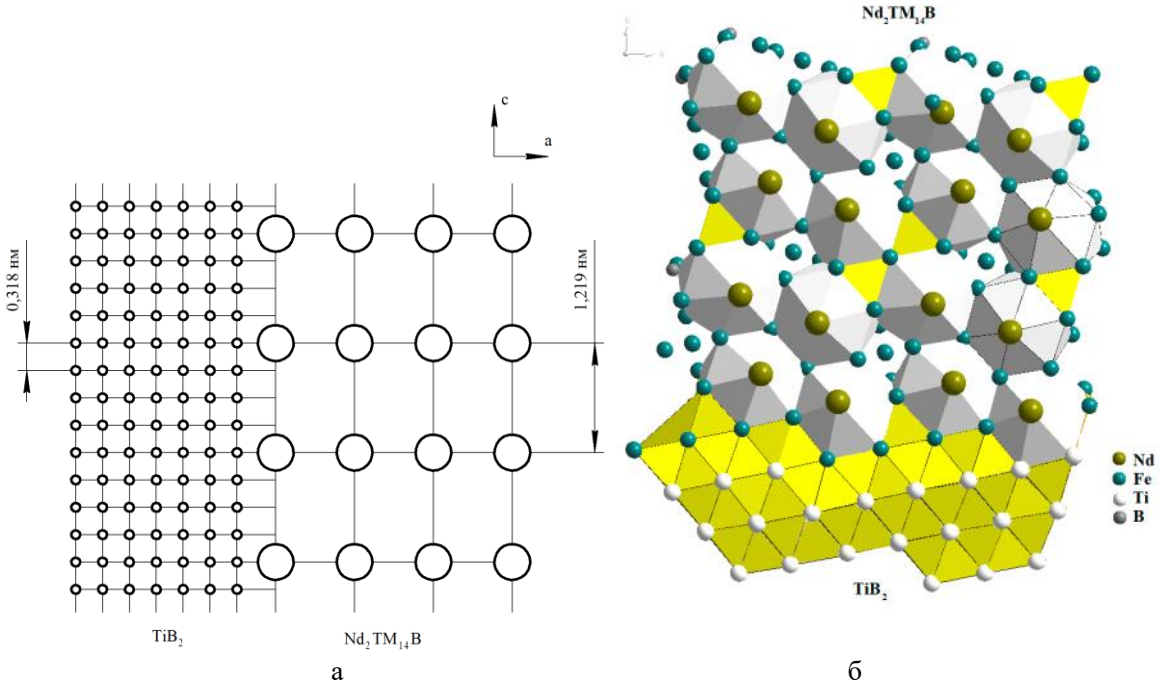
В работе [1] на спеченных ПМ (после спекания и без НТО) состава $Nd_{15}(Fe_{0.585-x}Co_{0.3}Ni_{0.1}Ti_x)_{77}B_8$ (ат. %) при легировании Ti (x=0.015) $_jH_c$ возросла с 400 до 880 кА/м, а предел прочности при изгибе с 250 до 400 МПа. Авторы этой работы обнаружили выделения фазы $TiB_2$ размером 50-200 нм, как по границам зерен, так и внутри зерна основной магнитной фазы. Анализируя параметры решетки основной фазы $Nd_{15}(Fe_{0.585}Co_{0.3}Ni_{0.1}Ti_{0.015})_{77}B_8$ и фазы $TiB_2$, они установили, что эти фазы квазикогерентны. Авторы работы [1] предположили, что выделения фазы $TiB_2$ по границам зерен способствуют измельчению зерен основной магнитной фазы, внутри зерна – увеличению предела прочности при изгибе, благодаря повышению энергии внутрикристаллического разрушения по поверхности. В работе [2] при исследовании литых сплавов $Nd_2(Fe_{0.6}Co_{0.3}Ni_{0.1})_{14}B_{1.42}Ti_{0.21}$ (ат. %) после НТО при 750°C обнаружили выделение тонкодисперсных (50-200 нм) иголок $TiB_2$, при этом наблюдался рост ударной вязкости с 2.6 до 3.3 МПа·м$^{1/2}$. По данным работы [3] фаза $Nd_2Fe_{14}B$ не имеет области гомогенности по бору и неодиму, при этом имеет ограниченную растворимость для боридообразующих элементов в этой фазе (применительно к сплавам с титаном – 0,6 ат. % [2]). Поэтому не совсем понятно, происхождение избыточного бора в кристаллической решетке фазы $Nd_2(Fe,Ti)_{14}B$, при образовании выделений фазы $TiB_2$ при НТО при 750°C.

В данной работе предпринимается попытка объяснения указанного противоречия применительно к сплавам следующего химического состава (ат. %): $Nd_{15}Al_{0.9}Ti_{1.4}Fe_{82.7-z}B_z$ (z=6-9).

Исследование магнитных свойств спеченных ПМ типа $Nd_{15}Al_{0.9}Ti_{1.4}Fe_{ост.}B_{6-9}$ показало, что оптимальная температура НТО зависит от содержания бора в ПМ (750°C для z=6-7, 550°C для z=8-9, 550-750°C z=7, плато с небольшим максимумом $_jH_c$ при температуре 650°C). Эта закономерность характерна, как для моносплава, так и для смеси порошков сплава $Nd_{15}(Fe_{bal.}Al_{0.9}Ti_{1.4})_{ост.}B_6$ с аморфным бором в процессе размола. Исследование микроструктуры показало, что для составов ПМ с оптимальной температурой НТО при 750°C рост $_jH_c$ коррелирует с появлением игольчатых квазимикронных выделений фазы $TiB_2$ в зернах матричной фазы, в отличии от составов ПМ с температурой НТО 550°C, в которых граничная фаза наблюдается лишь по границам зерен. Анализ

параметров решетки основной магнитотвердой фазы и фазы $TiB_2$ (рис. 1) показал, что максимальное соответствие решеток этих фаз соответствует ПМ, для которых температура оптимальной НТО (максимальная ${}_jH_c$) составляет 750°С. Предположительно, имеющиеся наногетерогенные (50-200 нм) выделения в магнитотвердой фазе после спекания, при последующей НТО при температуре 750°С агломерируют до субмикронных размеров, при которых создаются поля упругих напряжений. В результате этого реализуются максимальные значения таких структурно чувствительных параметров, как ударная вязкость (трещиностойкость) и коэрцитивная сила по намагниченности.

Для других химических составов ПМ, в которых отсутствуют выделения в магнитотвердой фазе, либо наблюдается плохое сопряжение решеток основной магнитотвердой фазы и выделений (например, $ZrB_2$ и $HfB_2$), роста ${}_jH_c$ при повышенных температурах НТО (в данном случае 750°С) не происходит [4-5]. При повышенных содержаниях бора (при неизменных остальных компонентах сплава) основную роль в формировании высококоэрцитивного состояния играет уже структурное состояние граничных фаз. Такой подход в объяснении максимальных значений ${}_jH_c$ при температуре НТО 750°С (наличие квазикогерентных нановыделений фазы $TiB_2$ в матричной фазе уже после спекания) не противоречит утверждению об отсутствии области гомогенности по бору в фазе $Nd_2Fe_{14}B$ [3]. Похожие закономерности реализуются для сплавов, легированных Dy, Tb, Co, Mo, V, при этом изменяется состав борсодержащих фаз ($Mo_2FeB_2$ и $V_2FeB_2$) и оптимальная (830°С) температура НТО и Nb (боридная фаза – NbFeB, температура НТО 650°С) [6].




а б

Рис. 1. (а) Схематичное представление сопряжения решеток фаз: $Nd_2Fe_{14}B$ и $TiB_2$.
(б) Сопряжение решеток $Nd_2Fe_{14}B$ и $TiB_2$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Y. Ozaki, Y. Fukuda, Y. Iwasaki, M. Shimotomai, Y. Kitano, J. Shimomura. Kawasaki Steel Gino, 1992, 24, 124-128.

2. Y. Fukuda, M. Shimotomai. J. of Materials Science Letters, 1995, 14, 895-897.

3. K.N.J. Buschow, D.B.De. Mooij, H.M.Van Noort. Philips J. Res., 1985, 40, 227-238.

4. А.А. Лукин. Металлы, 1996, № 2, 131-135.

5. S.M. Margaryan, D.V. Krylov, A.A. Zhuravlyev, A.A. Lukin, S. Szymura. *Kovove Materialy*, 2006, 44, 335-340.

6. В.А. Глебов, А.А. Лукин. Нанокристаллические редкоземельные магнитотвердые материалы. ВНИИНМ, Москва, 2007.

**********

# ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРУ БЫСТРОЗАКАЛЕННЫХ ЛЕНТ СПЛАВА $Sm(Co,Cu,Fe,Zr)_z$ С РАЗЛИЧНОЙ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ САМАРИЯ И ЛЕГИРУЮЩИХ КОМПОНЕНТОВ

**Худина Е.В., Менушенков В.П., Минкова И.О., Железный М.В., Рыбин П.С.**

*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия*

*hudina@bk.ru*

# THE INFLUENCE OF THE HEAT TREATMENT MODES ON MAGNETIC PROPERTIES AND MICROSTRUCTURE OF MELT-SPUN $Sm(Co,Cu,Fe,Zr)_z$ MELT-SPUN WITH VARIOUS COMPOSITIONS

Khudina E.V.[1], Menushenkov V.P.[1], Minkova I.O. [1], Zhelezny M.V.[1], Rybin P.S.[1]

In sintered alloys $Sm(Co,Cu,Fe,Zr)_z$ high-coercive state occurs due to specific phase and structure transitions happening during the multi-stage heat treatment. In melt-spun samples required properties can be achieved with easier procedure than in bulk samples. The microstructure of $Sm(Co,Cu,Fe,Zr)_z$ consists of $Sm_2(Co,Fe)_{17}$ cells separated with $Sm(Co,Cu)_5$ cell boundaries. There is also a lamellar phase enriched with Zr, so-called Z-phase, in the cells. In the melt-spun ribbons the cell structure also presents, but the cell size is smaller comparing with the bulk samples. In this work the influence of isothermal aging at 600-800 ºC on magnetic properties and structure of melt-spun $Sm(Co,Cu,Fe,Zr)_z$ alloys with different percentage of samarium and doped elements was investigated. The aim of this work was to obtain high-coercive state in melt-spun $Sm(Co,Cu,Fe,Zr)_z$ and to study the effect of cyclic heat treatment on melt-spun $Sm(Co,Cu,Fe,Zr)_z$ properties. Chemical composition of the specimen was determined by X-ray fluorescence spectrometry method. Magnetic properties were measured using vibrating sample magnetometer in magnetization field 25 kOe. Heat treatments were carried out in vacuum furnace equipped with cooling system. The ribbons have two-phase structure, consisting of 1:5 ($CaCu_5$) cell boundary phase and 2:17 ($Th_2Ni_{17}$) matrix phase, after all stages of the heat treatment. Isothermal aging at 800 ºC and slow (10 m/s) cooling leads to significant increase in coercivity of $SmCo_{5.23}Fe_{2.2}Cu_{0.57}Zr_{0.15}$ from 0.5 to 1.3 kOe. After water quenching coercivity decreased to 0,7 kOe, but it's value recovered after second heating to 800 ºC and slow cooling.

В работе исследовано влияние отжигов при 600 – 800ºС на магнитные свойства и структуру быстрозакаленных сплавов $Sm(Co,Cu,Fe,Zr)_z$ с разной концентрацией самария и легирующих компонентов. Известно, что в спеченных сплавах $Sm(Co,Cu,Fe,Zr)_z$ высококоэрцитивное состояние формируется в процессе многоэтапной термической обработки, включающей спекание, гомогенизацию, длительный (16 ч.) отпуск при 800 С и медленное охлаждение до 400ºС.

Высокая коэрцитивная сила возникает в процессе отпуска и медленного охлаждения в результате формирования в сплаве ячеистой структуры (размер ячеек около 100 нм) [1]. В высококоэрцитивном состоянии микроструктура сплавов $Sm(Co,Cu,Fe,Zr)_z$ состоит из ячеек основной фазы $Sm_2(Co,Fe)_{17}$, разделенных прослойками фазы $Sm(Co,Cu)_5$. В ячейках присутствует также богатая цирконием фаза (Z-фаза). В процессе охлаждения от 800 °С происходит обеднение фазы матрицы, имеющей структуру типа $Th_2Zn_{17}$, медью и цирконием. В пограничной фазе 1:5, наоборот, растет концентрация меди и уменьшается содержание железа. Z-фаза при этом также обедняется медью. [1,2].

Кратковременный нагрев массивных образцов до 800 С с последующей закалкой («порча») приводит к резкому падению коэрцитивной силы, однако, повторное медленное охлаждение от температуры до 800 С («восстановление») полностью восстанавливает $H_c$ до начального уровня [3,4]. Известно, что в быстрозакаленных сплавах $Sm(Co,Cu,Fe,Zr)_z$ также формируется ячеистая структура, но более мелкая, чем в спеченных образцах (ширина ячейки около 40 нм) [3]. Для получения высокой коэрцитивной силы в быстрозакаленных сплавах требуется отжиг при более низкой температуре и в течение существенно меньшего времени (1-2 ч.), чем в случае спеченных магнитов [5,6].

Целью настоящей работы было, во-первых, получение высококоэрцитивного состояния в быстрозакаленных сплавах $Sm(Co,Cu,Fe,Zr)_z$ с разной концентрацией самария и циркония путем подбора температуры и длительности отжига, и во-вторых, исследование влияния циклической термообработки «порча-восстановление» на магнитные свойства быстрозакаленных образцов.

Сплавы $Sm(Co,Cu,Fe,Zr)_z$ с различным содержанием самария (от 4.4 до 10.7 ат. %) были получены из высокочистых компонентов методом вакуумной индукционной плавки в атмосфере аргона. Литые образцы были повторно расплавлены и подвергнуты спиннингованию на медный барабан, вращающийся со скоростью 40 м/с.

В работе были исследованы сплавы составов: $SmCo_{7.5}Fe_{3.08}Cu_{0.84}Zr_{0.29}$ (1), $SmCo_{7.52}Fe_{3.01}Cu_{0.84}Zr_{0.28}$ (2), $SmCo_{5.23}Fe_{2.2}Cu_{0.57}Zr_{0.15}$ (3), $SmCo_{13.88}Fe_{5.51}Cu_{1.55}Zr_{0.56}$ (4).

Магнитные свойства порошков литых сплавов и быстрозакаленных лент были измерены на

вибромагнетометре в максимальном намагничивающем поле 25 кЭ. Контроль химического состава сплавов осуществлялся методом рентгенофлюоресцентной спектроскопии. Фазовый состав определяли методом рентгеноструктурного анализа на установке ДРОН-3М при съемке порошковых образцов с использованием монохроматизированного Co $K_{\alpha}$-излучения.

Термические обработки быстрозакаленных лент проводились в вакуумной печи, снабженной холодильником. Образцы каждой серии были подвергнуты нагреву до температуры выдержки (600, 700 и 800 $^{o}$C), изотермическому отжигу в течение часа и медленному охлаждению в печи (10 градусов в минуту). Для исследования влияния циклической термообработки на свойства лент были проведены повторный нагрев до температуры предыдущего отжига, выдержка в течение 5 минут и закалка образцов в воде («порча»). Следующий отжиг (восстанавливающий) также проводился в течение 5 минут. После образцы были охлаждены до комнатной температуры с различными скоростями: со скоростью 10 градусов в минуту, как в случае первой обработки, и со скоростью 20 градусов в минуту в специально оборудованном холодильнике.

Результаты рентгеновского фазового анализа образцов быстрозакаленных образцов показали, что после спиннингования ленты имеют преимущественно двухфазную структуру и содержат высокотемпературную гексагональную фазу 2:17 и фазу 1:5. Коэрцитивная сила всех образцов порядка 0.5 кЭ. После первого этапа термической обработки – часового отжига при 800$^{o}$C и медленного охлаждения – коэрцитивная сила образцов возрастает. Установлено, что существенное повышение коэрцитивной силы происходит в образце сплава 3. У сплавов других составов (с меньшей концентрацией самария) коэрцитивная сила в результате проведенных обработок повышается незначительно: до 0.7 кЭ. Также не наблюдается значительного повышения свойств после обработок при температурах 700 и 600 $^{o}$C. Можно предположить, что диффузионные процессы, приводящие к формированию ячеистой структуры, при температурах ниже 800 $^{o}$C успевают начаться, но протекают слишком медленно.

Коэрцитивная сила образцов сплава 3 после первой обработки при 800 $^{o}$C составила 1.3 кЭ. Так называемая «порча» (кратковременный отжиг и закалка) привела к падению коэрцитивной силы образца до 0.5 кЭ. Когда «испорченные» образцы были повторно нагреты и подвергнуты медленному охлаждению, произошло восстановление значения коэрцитивной силы до 1.1 кЭ. Таким образом, охлаждение скоростью 10$^{o}$C/мин позволяет восстановить коэрцитивную силу практически до первоначального значения уже после пятиминутной выдержки. После повторной выдержки и охлаждения со скоростью 20 $^{o}$C/мин коэрцитивная сила выросла незначительно: до 0.8 кЭ. Вероятно, маленький прирост связан с тем, что при данной скорости диффузия компонентов между фазами матрицы и границы успевает начаться, но не успевает пройти полностью В дальнейшем предполагается исследование зависимости свойств от времени выдержки, а также исследование протекания процессов восстановления при меньших скоростях охлаждения.

Также было проведено сравнение микроструктуры лент и их фазового состава. После циклической термообработки фазовый состав лент остался неизменным, однако на дифрактограммах наблюдается изменение интенсивности пиков фазы 2:17, что свидетельствует о возможном перераспределении легирующих компонентов между двумя фазами. При этом уширения или смещения пиков не наблюдается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. H. Sepehri-Amin, J. Thielsch, J. Fischbacher, T. Ohkubo, T. Schrefl, O. Gutfleisch, K. Hono // Acta materialia. 2016. № 126. P. 1-10.
2. Xiong X.Y., Okhubo T., Koyama T. // Acta materialia. – 2004. – № 52. – P. 737-748. (2).
3. A. Yan, A. Bollero, O. Gutfleisch, K.-H. Müller, L. Schultz // Material science and engineering A. 2004. № 375-377. P. 1169-1172.
4. I. Panagiotopoulos, T. Matthias, D. Niarchos, J. Fidler // Journal of magnetism and magnetic materials. 2002. № 247. P. 355-362.
5. Лилеев А.С., Менушенков В.П., Сумин В.И. // Физика металлов и металловедение. 1973. №. 36(1). С. 183-186.
6. Лилеев А.С. Ариничева О.А. Райзнер М., Кубель Ф., Сеин В. А. // Металловедение и термическая обработка металлов. 2014. № 11. С. 16-20.

**********

**MAGNETIC AND RELATED PROPERTIES OF THE $Tb_{0.1}Gd_{0.9}$ SINGLE CRYSTAL**

**Nikitin S.A.[1], Ivanova T.I.[1], Zvonov A.I.[1], Koshkid'ko Y.S.[2,3], Rogacki K.[2,3], Ćwik J.[2,3].**
[1]*M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*
[2]*International Laboratory of High Magnetic Fields and Low Temperatures, Wroclaw, Poland*
[3]*W.Trzebiatowski Institute of Low Temperature and Structural Research, Wroclaw, Poland*
ivanova@phys.msu.ru

Interest in the investigation of rare-earth compounds and they alloys has grown rapidly during the last decades.Because currently rare earth and rare earth based alloys are very promising magnetic materials for broad applications. In this paper we present the experimental results of the $Tb_{0.1}Gd_{0.9}$ single crystal study in strong magnetic fields up to 14 T. Previously S.Nikitin and al investigated magnetic and related properties of the $TbxGd_{1-x}$ monocrystals. [1,2].

Gadolinium and terbium form continuous solid solutions with each other with hexagonal close packed structure. The Gd rich alloys are ferromagnetic in whole temperature range. The combination of relatively high anisotropy and Curie temperature close to the room temperature makes these single crystals very interesting for scientific researches.

Experimental and results

The experimental sample were cut from a single crystal. wich was produced by the Czochralski method.

Orientation of the samples was carried out by X-ray diffraction method.

Magnetization measurements were carried out in the temperature range of 4.2-300 K using a vibration magnetometer [3]. Magnetic field up to 14 T was created using Bitter-type magnet. The magnetizations of the $Tb_{01}Gd_{0.9}$ single crystal as a function of magnetic field applied along the ***b*** axis and the ***c*** axis are shown in Fig.1.at temperatures T=4.2 K and T=280 K respectively. These magnetization curves show evidence of large magnetocrystalline anisotropy in the $Tb_{01}Gd_{0.9}$ single crystal .The character of these magnetization curves M(H) is determined by a hexagonal structure of single crystal with the ***c*** axis of hard magnetization along the hexagonal axis ***c***. In a magnetic field applied along the ***b*** axis of easy magnetization, the curve M (H) reaches saturation at small values of the magnetic field. While in a magnetic field applied along the hard magnetization ***c*** axis, significant magnetocrystalline anisotropy energy is required to turn the $I_S$ vector to the ***c*** axis.

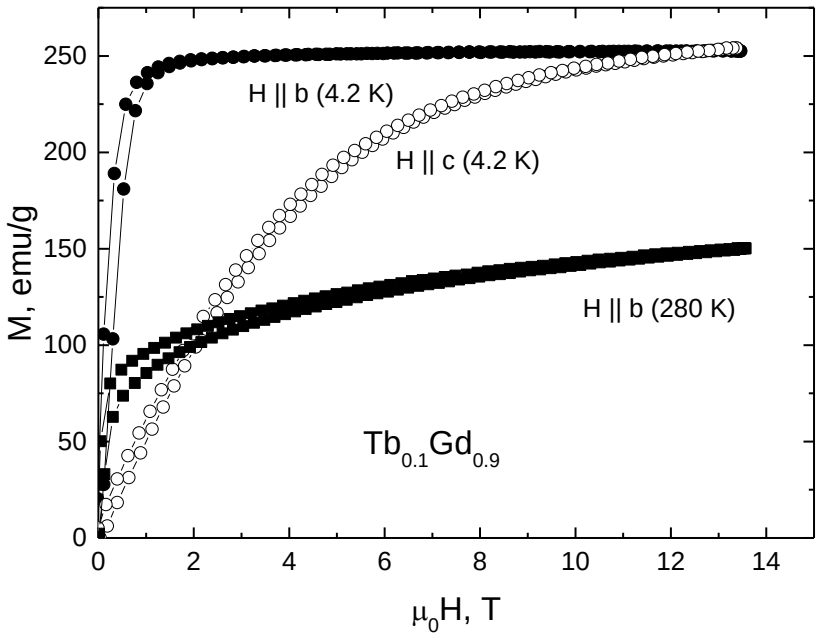



Fig.1.Magnatization vs. magnetic field applied along the ***b*** axis and along the ***c*** axis at temperatures T=4.2K and T=280K.

Magnetostriction. The rare-earth metals (REM) possess giant magnetostriction [3].The measurement of magnetostriction was carried out using the SK-06-030 TY-350 type strain gauge. This type of strain gauge

allows measuring the magnetostrictive deformation of the sample simultaneously in two main crystallographic axes ***c*** and ***b***. The magnetostriction measurements have been performed both along the easy magnetization ***b*** axis $\lambda_{cb}$, and along the hard magnetization ***c*** axis $\lambda_{cc}$, (the first index indicates the direction of the magnetic field, the second -crystallographic direction of magnetostriction measurement).

The $\lambda_{bc}$ magnetostriction is very small at low temperatures and presents a maximum in the area Curie temperature (Fig.2). The maximum value λbc increases with magnetic field growth and reaches the giant values: $\lambda bc=1.3*10^{-3}$ at $\mu_0 H$ =10T. The λbb magnetostriction is very small in the vicinity of the the Curie point.

*This work was supported by RFBR Grant № 16-02-00472 and by from the National Science Center (Poland) under the program SONATA (2016/21/D/ST3/03435).*

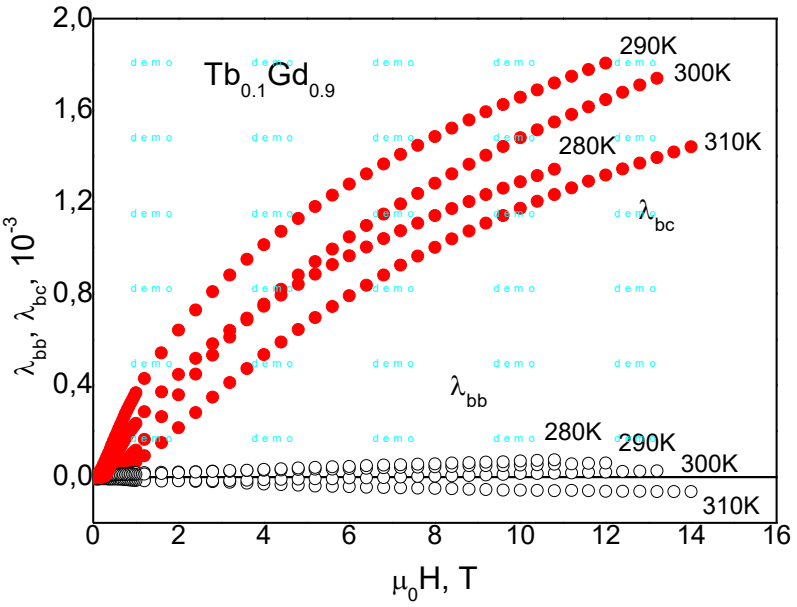



Fig.**2.** Magnetostriction vs. magnetic field for the $Tb_{01}Gd_{0.9}$ single crystal.

REFERENCES:

1. Nikitin S A, Andreenko A S, Zvezdin A K and Popkov A F, Zh. Eksp.Teor.Fiz 76,(1979), 2158.
2. Nikitin S.A., Andreenko A. S., Tishin A. M. et al, Phys. Met. Metallogr, 60, 689 (1985), (in Russian).
3. K. P. Belov, G. I. Kataev, R. Z. Levitin, S. A. Nikitin, and V. I. Sokolov, Usp. Phys Nauk,140, 271 (1983) (in Russian).

**********

## ПРОБЛЕМЫ РАЗВИТИЯ MIM – ТЕХНОЛОГИЙ В РОССИИ В ОБЛАСТИ ПРОИЗВОДСТВА ПОСТОЯННЫХ МАГНИТОВ

**Кириллов И. А.[1], Чернышев Д. Л.[1], Хотулев Е. С.[2], Камынин А. В.[2]**

*[1]АО «ФНПЦ «ПО «Старт» им. М.В. Проценко», Заречный, Пензенская область, Россия*

*[2]АО «Спецмагнит», Москва, Россия*

*kirillov.ia1990@yandex.ru*

PROBLEMS OF MIM – TECHNOLOGY DEVELOPMENT IN RUSSIA IN THE FIELD OF PRODUCTION OF PERMANENT MAGNETS

Kirillov I. A., Chernyshev D. I., Khotulev E. S., Kamynin A. V.

The paper describes factors affecting on magnetic properties of permanent magnets produced by MIM - technologies, presents main results of foreign scientific work on the study of the magnetic properties of permanent magnets made by MIM - technology, presents results of experimental work on the manufacturing and study of domestic granulate, based on the powder of the magnetic alloy Fe-Cr-Co system and polyoxymethylene, presents results of the manufacturing and study of "green" parts of permanent magnets.

В настоящее время на производственных предприятиях внедряются современные технологии, позволяющие повысить производительность труда, автоматизировать процесс и сократить себестоимость

изготовления деталей. Одной из таких технологий является технология литья металлических порошковых материалов под давлением (*Metal Injection Molding* или *MIM - технология*). Особенностью MIM – технологии является возможность изготовления деталей сразу «в размер» без применения дополнительной механической обработки, что не возможно при применении классических литейных технологий и порошковой металлургии. Кроме того появляется возможность изготавливать детали с минимальной толщиной сечения стенки 0,2 мм, что является особенно актуальным, учитывая современные тенденции приборостроения к миниатюризации.

За рубежом по данной технологии уже освоен выпуск магнитов как на основе магнитотвердых сплавов типа Al-Ni-Co, ферритов стронция [1], так и на основе редкоземельных интерметаллидов типа Nd-Fe-B [2] и $Sm_x(Co,Cu,Fe,Zr)_y$ [3]. Одним из ключевых факторов, сдерживающих развитие MIM – технологии в России в области изготовления постоянных магнитов является ограниченная номенклатура исходного сырья (фидстока или гранулята). В связи с этим одной из актуальных задач в области развития MIM – технологии является разработка новых составов гранулятов.

Для создания анизотропии магнитных свойств некоторых типов постоянных магнитов в процессе их компактирования требуется приложение внешнего магнитного поля. При изготовлении магнитов методом MIM – технологии так же не следует пренебрегать данной технологической операцией на этапе инжекционного впрыска гранулята в прессформу.

При изготовлении гранулята из порошка магнитотвердого сплава типа $Sm_x(Co,Cu,Fe,Zr)_y$ большое внимание следует уделять поверхностной обработке, предотвращающей окисление порошка, так как высокое содержание кислорода в магнитах типа КС25ДЦ может существенно снизить их магнитные свойства. Кроме того, одним из важных факторов, влияющих на магнитные свойства постоянных магнитов, является высокое содержание углерода. При изготовлении магнитов по MIM – технологии углерод может образовываться на этапе удаления связующего в процессе разложения органики. Решение данной проблемы состоит в подборе полимерного связующего для изготовления гранулята с минимальным содержанием углерода и совершенствовании технологий удаления связки.

Однако, несмотря на вышеизложенные проблемы коллективом ПО «Старт» и АО «Спецмагнит» проводятся работы по получению постоянных магнитов на основе магнитотвердого сплава системы Fe-Cr-Co методом MIM – технологии. В ходе выполнения работ были изготовлены опытные партии гранулята на основе порошка сплава типа Fe-Cr-Co и полиформальдегида, определена зависимость реологических параметров гранулята от формы, размеров частиц и соотношения полимерной и металлической частями. Проведены работы по изготовлению «зеленых деталей», в настоящее время проводится отработка технологии удаления связующего.

*Работа выполнена в соответствии с Федеральной целевой программой «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» в рамках ПНИЭР № 14.579.21.0149 (RFMEFI57917X0149).*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. N. Murillo, J. Gonzalez, C. Guray et al // J. of Magn. and Magn. Mat., 1999, V. 203, P. 165-168.
2. T. Hartwig, L. Lopez, P. Wendhausen et al. // EPJ Web Conference, 2014, V.75, 04002
3. Y. Haiqing, J. Chengchang, Q. Xuanhui // Mat. Science Forum, 2005, V. 475-479, P. 2143-2146.

**********

## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРОЦЕССА АЗОТИРОВАНИЯ НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРУ НИТРИДОВ $Sm_{2+\delta}Fe_{17}N_y$ И $Sm_2(Fe_{1-x}M_x)_{17}N_y$ ($M$ = V, Ta)

**Попов А.Г.[1], Колодкин Д.А.[1], Протасов А.В.[1], Гавико В.С.[1], Гопалан Р.[2]**

*[1]Институт физики металлов им. М.Н. Михеева, УрО РАН, Екатеринбург, Россия*

*[2]Международный Центр Передовых Исследований по Порошковой Металлургии и Новым Материалам (ARCI) министерства науки и технологии правительства Индии*

*kolodkin@imp.uran.ru*

THE INFLUENCE OF NITROGENATION PROCESS ON MAGNETIC PROPERTIES AND STRUCTURE OF THE $Sm_{2+\delta}Fe_{17}N_y$ AND $Sm_2(Fe_{1-x}M_x)_{17}N_y$ ($M$ = V, Ta) NITRIDES

A.G. Popov, D.A. Kolodkin, A.V. Protasov, V.S. Gaviko, R. Gopalan

The influence of nitrogenation process on microstructure and magnetic properties of $Sm_{2+\delta}Fe_{17}N_y$ ($\delta$=0÷1) and $Sm_2(Fe_{1-x}M_x)_{17}N_y$ ($M$ = V, Ta) nitrides has been investigated. The saturation magnetization $\sigma_m$ of the $Sm_{2+\delta}Fe_{17}$ ($\delta$=0÷1) nitrided powders increases with decreasing $\delta$ from 1 to 0. The parameters of nitrogenation process of the $Sm_{2+\delta}Fe_{17}$ ($\delta$=0.56) powder have been optimized. The decrease in the average size of $Sm_{2+\delta}Fe_{17}$ ($\delta$=0.56) powder particles prior to the nitrogenation results in increasing $\sigma_m$ and $H_c$ up to

155 emu/g and 1.05 kOe, respectively. The decrease in the average size after nitrogenation results in increasing $H_c$ up to 1.7 kOe. Partial substitution for Fe in $Sm_2(Fe_{1-x}M_x)_{17}$ ($M$=V, Ta) powders (28 μm) accelerates the nitrogenation and favors growth of the volume fraction of the $Sm_2(Fe_{1-x}M_x)_{17}N_y$ compound. With decreasing $x$ up to 0.011 $H_c$ increases up to ~ 2 and 2.5 kOe for $M$ = Ta и V, respectively.

Интерес к соединениям $Sm_2Fe_{17}N_y$ с момента их открытия [1] обусловлен высокими значениями температуры Кюри $T_C$, поля анизотропии $H_a$, и намагниченности насыщения $4\pi M_s$ при комнатной температуре, составляющими соответственно 475ºС, 95 кЭ и 15.7 кГс. Традиционно соединения $Sm_2Fe_{17}N_y$ получают выплавкой исходного сплава $Sm_2Fe_{17}$, измельчением слитков до среднего размера частиц в несколько десятков микрометров и последующим азотированием порошков при температуре около 500ºС. Основной сложностью получения высокоанизотропных порошков на основе соединений $Sm_2Fe_{17}N_y$ является распад этого нитрида при температуре выше 600ºС на α-Fe и SmN [3]. Известны различные подходы для преодоления этой проблемы, связанной как с температурной нестабильностью нитрида, так и с низкой подвижностью атомов азота в решетке $Sm_2Fe_{17}$ в процессе азотирования: (1) подавление реакции термического распада соединения $Sm_2Fe_{17}N_y$ за счёт снижения температуры при увеличении времени азотирования, (2) использование высокого давления азота $P$, (3) применение дополнительной водородной предобработки, использование в качестве атмосферы смесей газов $N_2$, $H_2$, $NH_3$ и т.д. Актуальным остается вопрос о влиянии размера частиц порошка до и после процесса азотирования на микроструктуру и магнитные свойства формирующихся нитридов. Порошки $Sm_2Fe_{17}N_y$ с высоким значением коэрцитивной силы $H_c$ получены как на частицах размером ~10-100 мкм, так и менее 10 мкм. В некоторых случаях отмечено существенное увеличение $H_c$ при дополнительном измельчении порошка после процесса азотирования [4,5]. Например, в работе [5] при измельчении порошка $Sm_2Fe_{17}N_3$ до среднего размера частиц порядка ~ 0.5 мкм достигнуты значения $H_c$ и $(BH)_{max}$, равные 14.3 кЭ и 42.8 МГс*Э, соответственно. Однако существенным недостатком мелкозернистых азотированных порошков является низкая стойкость к окислению.

Одним из способов существенного ускорения процесса азотирования крупнозернистых порошков соединения $Sm_2Fe_{17}$ с размером частиц более 10 мкм является частичное замещение Fe на элементы, имеющие лучшее химическое сродство с азотом, такие как Ti, V, Cr, Mn [6]. Причем при замещении Fe на эти элементы скорость процесса азотирования увеличивается в ряду Mn, Cr, V, Ti.

В настоящей работе исследовано влияние условий процесса азотирования на магнитные свойства и структуру нитридов $Sm_{2+\delta}Fe_{17}N_y$ ($\delta$=0÷1) и $Sm_2(Fe_{1-x}M_x)_{17}N_y$ ($M$ = V, Ta и Zn).

Исходные сплавы $Sm_{2+\delta}Fe_{17}$ ($\delta$=0÷1) и $Sm_2(Fe_{1-x}M_x)_{17}$ ($M$=V, Ta; $x$=0, 0.011, 0.034, 0.056) были приготовлены индукционной плавкой в вакуумной печи. Сплавы гомогенизировали при температуре 1130 ºС (5ч) и подвергали измельчению в вибрационной мельнице (ВМ) в среде толуола. Измельченные порошки азотировали в течение 4-15 ч при температурах 480-510ºС и давлении азота $P$=0.5-7 атм. Металлопласты из прессованной смеси порошков $Sm_{2+\delta}Fe_{17}N_y$ и Zn получены в результате отжига прессовок при 420ºС. Температурные зависимости магнитной восприимчивости измеряли методом трансформатора с компенсированными регистрирующими катушками в переменном поле напряженностью 10 Э и частотой 800 Гц. Кривые размагничивания азотированных порошков, текстурованных в магнитном поле напряженностью 10 кЭ, измеряли вдоль и поперек текстуры с помощью вибрационного магнетометра Lake Shore.

Исследование азотирования порошков сплавов системы $Sm_{2+\delta}Fe_{17}$ ($\delta$=0÷1) показало, что значение максимальной удельной намагниченности $\sigma_m$ уменьшается от 148 до 132Гс*см$^3$/г при увеличение δ от 0 до 1. С целью максимального подавления реакции термического разложения нитрида и увеличения подвижности азота в решетке $Sm_2Fe_{17}$ были оптимизированы параметры процесса азотирования порошка сплава $Sm_{2+\delta}Fe_{17}$ ($\delta$=0.56). Азотирование 4ч при 500ºС и $P$=1.5 атм позволило получить анизотропный порошок за счет значительного вклада соединения $Sm_2Fe_{17}N_y$ (рис.1, кривая *2*). Внедрение азота в количестве до $y$=2.5 способствовало увеличению $T_C$ $Sm_2Fe_{17}N_y$ от 137 до 472ºС, и повышению значения $\sigma_m$ до 157 Гс*см$^3$/г (рис.2, кривая 2).

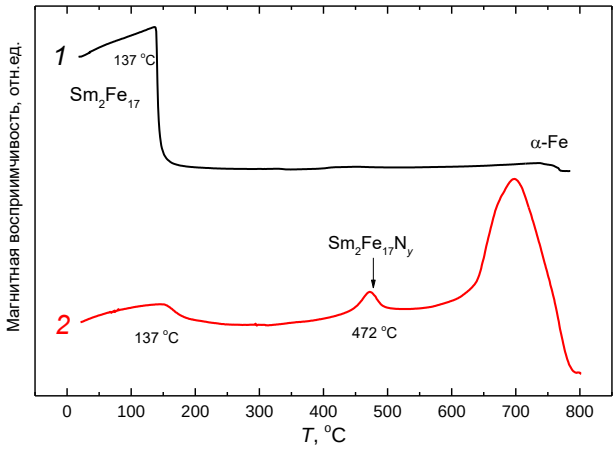



Рис. 1. Температурные зависимости магнитной восприимчивости порошков (28 мкм) гомогенизированного сплава $Sm_{2+\delta}Fe_{17}$ (δ=0.56) (1130 °С, 5 ч) до - *1* и после азотирования (4 ч при 500 °С и *P*=1.5 атм) - *2*.

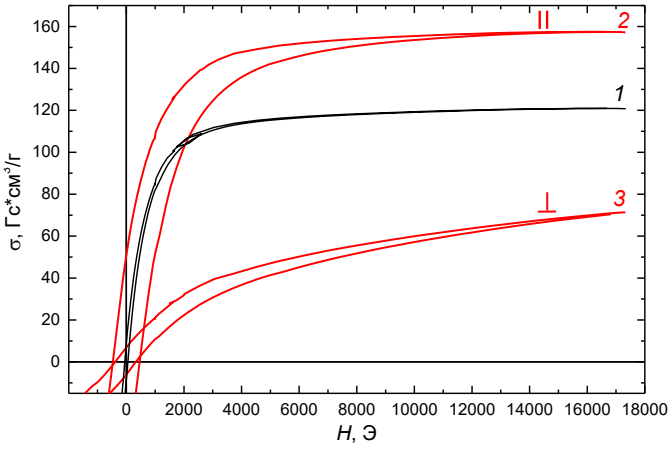



Рис. 2. Кривые размагничивания порошков (28 мкм) гомогенизированного сплава $Sm_{2+\delta}Fe_{17}$ (δ=0.56) (1130 °С, 5 ч) до - *1* и после азотирования (4 ч при 500 °С и *P*=1.5 атм) - *2* (вдоль текстуры), *3* (поперек текстуры).

Уменьшение среднего размера частиц порошка сплава $Sm_{2+\delta}Fe_{17}$ (δ=0.56) при измельчении в ВМ в течение 1 ч перед азотированием привело к росту $\sigma_m$ до 155 Гс*см$^3$/г и $H_c$ до 1.05 кЭ азотированного порошка. За счет уменьшения размера частиц порошка площадь контактной поверхности материала для взаимодействия с азотом была увеличена, что способствовало повышению объемной доли высокоанизотропного соединения $Sm_2Fe_{17}N_y$ и росту $H_c$. Еще более значительный рост $H_c$ до 1.7 кЭ достигнут в результате измельчения в течение 1.5 ч азотированного порошка. Однако, при этом наблюдалось существенное уменьшение $\sigma_m$ до 125 Гс*см$^3$/г.

Замещение Fe в сплавах $Sm_2(Fe_{1-x}M_x)_{17}$ (*M*=V, Ta) позволило ускорить процесс образования нитридов при азотировании порошков и дополнительно увеличить долю высокоанизотропного соединения $Sm_2(Fe_{1-x}M_x)_{17}N_y$, что привело к росту $H_c$ до ~ 2 и 2.5 кЭ для *M* = Ta и V, соответственно. Определенным недостатком замещения Fe на Ta и V является снижение $\sigma_m$ с ростом *x*. Для *x*=0.056 значение $\sigma_m$ уменьшилось до ~ 130 Гс*см$^3$/г. В результате дополнительной термообработки порошка с размером частиц менее 28 мкм в атмосфере Ar при 480 °С (1ч) перед процессом азотирования удалось улучшить прямоугольность кривых размагничивания и увеличить $H_c$ на 10 %. Наивысшее значение $H_c$ = 10.6 кЭ было реализовано в металлопластах $Sm_2(Fe_{1-x}Zn_x)_{17}N_y$.

*Работа выполнена при поддержке проекта РФФИ-БРИКС № 17-52-80072.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. J.M.D. Coey, H. Sun. *J. Mag. Mag. Mater*. 1990, 87, L251- L254.
2. X.C. Kou, W.J. Qiang, H. Kronmuller, L. Schultz. *J. Appl. Phys*. 1993, 74, 6791-6797.
3. J.M.D. Coey, J.F. Lawler, H. Sun, J.E.M. Allan. *J. Appl. Phys*., 1991, 69(5), 3007-3010.
4. K. O'Donnell, J.M.D. Coey. *J. Appl. Phys*., 1997, 81, 6310-6321.
5. S. Okada, K. Suzuki, E. Node, K. Takagi, K. Ozaki, Y. Enokido. *J. Alloys Comp*., 2017, 695, 1617-1623.
6. M. Ito, K. Majima, T. Shimuta, S. Katsuyama. *J. Alloys Comp*., 2003, 349, 334-340.

**********

## ВЛИЯНИЕ ВРЕМЕНИ СМЕШИВАНИЯ ИСХОДНОЙ ШИХТЫ НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ПОРОШКОВОГО СПЛАВА FE-30CR-8CO.

**Миляев И.М., Зеленский В.А., Устюхин А.С., Анкудинов А.Б., Алымов М.И.**
*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,*
imilyaev@mail.ru

EFFECT OF BLEND MIXING TIME ON MAGNETIC PROPERTIES OF POWDER FE-30CR-8CO ALLOY.

Milyaev I.M., Zelenskiy V.A., Ustyuhin A.S., Ankudinov A.B, Alymov M.I..

Для сплавов системы Fe-Cr-Co основной технологией получения остается традиционный метод плавки и литья [1]. Известно, что порошковая металлургия по сравнению с литейной технологией является более экономичной. Обычно спекание порошковых магнитных сплавов производят в диапазоне температуры 1350 - 1400 °С [2-4]. В нашей работе [5] показано, что для отдельных Fe-Cr-Co сплавов температура спекания может быть понижена до 1200 °С с сохранением магнитных свойств на высоком уровне. Качество магнитного материала в большой степени зависит от параметров технологии подготовки шихты для последующего прессования и спекания, в частности от однородности смешения исходных порошков.

Целью данной работы являлось исследование влияния времени смешивания исходных порошков на магнитные свойства спеченных магнитотвёрдых сплавов состава Fe-30Cr-8Co без легирующих добавок. Исследования проведены на образцах, спеченных при температурах 1200 °С и 1400 °С

Исходные порошковые образцы состава Fe-30Cr-8Co изготавливали из промышленных высокочистых порошков железа марки ВС со средним размером частиц 10 мкм, хрома ПХС-1, кобальта ПК-1У, с частицами < 10 мкм. Смешивание шихт осуществляли в турбулентном смесителе С 2.0. Для оценки влияния условий приготовления исходных компонентов на однородность их распределения в прессуемой шихте варьировалось только время смешивания. Относительная плотность прессовок составляла около 78% при времени смешивания 1 минута и последовательно возрастала до 79-80% с увеличением времени смешивания до 15 минут и более. Спекание проводили в вакуумной шахтной печи в вакууме не хуже $10^{-2}$ Па с выдержкой 2,5 ч. при температуре 1200 и 1400 °С.

Относительная плотность образцов сплава Fe-30Cr-8Co, спеченных при 1200 °С, возрастает с 94% на 1,5 – 2% с увеличением времени смешивания исходных порошков от 1 до 300 минут. При температуре спекания 1400 °С относительная плотность образцов составляет 98 – 99%. Зависимости изменения плотности от времени смешивания шихты при этой температуре не наблюдается.

Результаты магнитных гистерезисных характеристик образцов спеченных при 1200 ºС и 1400 ºС представлены в таблицах 1 и 2 соответственно.

Таблица 1. Магнитные свойства сплава Fe-30Cr-8Co, спеченного при Т = 1200 ºС

| Сплав | Время смешения, мин | $B_r$, Тл | $H_{cB}$, кА/м | $(BH)_{max}$, кДж/м$^3$ |
|---|---|---|---|---|
| Fe-30Cr-8Co | 1 | 1,13 - 1,17 | 39,5 – 40,5 | 25,5 – 26,5 |
| | 15 | 1,18 – 1,21 | 39,5 – 41,5 | 30 – 32 |
| | 60 | 1,18 – 1,21 | 40 – 42 | 32 – 33 |
| | 300 | 1,2 – 1,23 | 42 – 43 | 34 - 34,5 |

Из таблицы 1 следует, что время смешивания исходных порошков оказывает влияние на магнитные свойства образцов, спеченных при 1200 ºС. При времени смешивания 1 минута $H_c$ и $B_r$ снижаются на 5 – 10%, а $(BH)_{max}$ – до 20 – 25% по сравнению со значениями, полученными при смешивании в течение 60 и более минут.

Таблица 2. Магнитные свойства сплава Fe-30Cr-8Co, спеченного при Т = 1400 ºС

| Сплав | Время смешения, мин | $B_r$, Тл | $H_{cB}$, кА/м | $(BH)_{max}$, кДж/м$^3$ |
|---|---|---|---|---|
| Fe-30Cr-8Co | 1 | 1,26 - 1,28 | 42 – 43,5 | 35,5 – 38 |
| | 15 | 1,26 - 1,28 | 42 – 43 | 36 – 38 |
| | 60 | 1,26 - 1,28 | 41,5 – 43,5 | 35 – 38 |
| | 300 | 1,26 - 1,28 | 42,5 – 43,5 | 36 - 38 |

Рентгенофазовый анализ всех образцов, спеченных при 1200 °С после закалки не показал наличия выделений немагнитной γ-фазы, которая может оставаться в Fe-Cr-Co сплавах и ухудшать магнитные

свойства. По-видимому, снижение магнитных свойств от времени смешивания обусловлено в данном случае неоднородностью в α-фазе. Коэффициент диффузии при этой температуре спекания недостаточно высок и не позволяет полностью выровнять структуру α-фазы в недостаточно однородной шихте, которая формируется при времени смешивания 1 минута. При смешивании в течение 15 минут получается более однородная шихта. Это позволяет получать на синтезированных магнитных материалах однородный состав α-фазы, что косвенно подтверждается повышением магнитных свойств.

На снижение магнитных свойств может также оказывать влияние морфология пор, присутствующих в магнитном материале. При времени смешивания 1 минута поры имеют увеличенный размер, а значит, более склонны к окислению, что негативно может сказаться на магнитных свойствах.

На образцах, спеченных при 1400 ºС, не отмечено влияния времени смешивания шихты на изменение магнитных свойств (таблица 2). Значения $H_c$, $B_r$ и $(BH)_{max}$ выше по сравнению с образцами, спеченными при 1200 ºС. Это объясняется тем, что коэффициенты диффузии компонентов при 1400 ºС почти на два порядка выше по сравнению с 1200 ºС, что позволяет получать однородную α-фазу и высокие магнитные свойства даже при 1 минуте перемешивания исходных порошков.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 18-03-00666-а и Программы Президиума РАН П37.Исследование структуры и магнитных свойств проведено по государственному заданию №007-00129-18-00.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Либман М.А. Материаловедение. 2010. 9. 58-64.

2. Green M. L., Sherwood R. C., Wong C. C. J. Appl. Phys. 1982, 53/3, 2398-2400.

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, 34-38.

4. Устюхин А.С., Алымов М.И., Миляев И.М. Письма о материалах. 2014. 4/1. 59-61.

5. Устюхин А.С., Анкудинов А.Б., Зеленский В.А., Миляев И.М., Алымов М.И. Доклады Академии Наук. 2017. 476/6,. 656-659.

**********

## КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ МИКРОМАГНИТНОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИКРИСТАЛЛОВ $Nd_2Fe_{14}B$ И $Sm(Co,Ni,Fe)_5$

**Пастушенков Ю. Г.[1], Скоков К. П.[2], Лукин А. А.[3], Семенова Е. М.[1]**

*[1]Тверской государственный университет, Тверь, Россия*

*[2]Технический университет, Дармштадт, Германия*

*[3]АО «Спецмагнит», Москва, Россия*

*pastushenkov.yg@tversu.ru*

QUANTITATIVE ANALYSIS OF MICROMAGNETIC STRUCTURE OF $Nd_2Fe_{14}B$ AND $Sm(Co,Ni,Fe)_5$ POLYCRYSTALS

In recent years, express methods of metallography have been widely used in search for new hard-magnetic materials. Quantitative analyses of domain structures (DS) have been considered to be the central component of these methods. DS analyses allow researchers to find high-anisotropic single-axis phases in multi-phase polycrystalline ingots based on the properties of DS as well as evaluate the magnetic anisotropy constant $K_1$ based on the domain size. As classical DS models have been developed for single crystals, their use in multi-phase polycrystalline materials may lead to significant errors. In this work the $Sm(Co,Ni,Fe)_5$ alloy was chosen as the object of investigation. The goal of the present study is to test the method of anisotropic properties evaluation in polycrystalline materials based on this alloy. In order to check the applicability of the DS models used in this study, the polycrystalline alloy $Nd_2Fe_{14}B$ was used as a control sample as the magnetic constants of this alloy have been widely investigated. The energy-dispersive analysis showed that the as-cast alloy $Sm(CoNiFe)_5$ included the following phases: $Sm_2(Fe,Co,Ni)_{17}$, $Sm_2(Fe,Co,Ni)_7$, $Sm(Fe,Co,Ni)_3$. In order to evaluate the magnetocrystalline anisotropy of the phases, the methods of quantitative analyses of the DS were used. This analysis was carried out for the as-cast alloy and for alloy after a series of homogenizing annealing.

В последние несколько лет для активизации поиска новых магнитотвердых материалов все чаще

применяются экспресс-методы металлографии, в которых центральное место занимает количественный анализ магнитной доменной структуры (ДС) [1,2]. Анализ ДС позволяет по характеру ДС найти в поликристаллическом многофазном слитке высокоанизотропные магнитоодноосные фазы и по размеру доменов оценить поверхностную плотность энергии доменных границ γ, которая связана простым соотношением с константой магнитокристаллической анизотропии (МКА) $K_1$ [2]. В связи с тем, что классические модели ДС разработаны для монокристаллов, их применение к многофазным поликристаллическим материалам для оценки γ может привести к существенным ошибкам при определении γ и, как следствие, константы МКА $K_1$[3]. В качестве объекта исследования в данной работе выбран сплав $Sm(Co,Ni,Fe)_5$, который предложен в [4] как перспективный высокоанизотропный материал. Целью работы стала апробация методов количественной оценки анизотропных свойств фаз в поликристаллических материалах на примере анализа ДС данного сплава. Для проверки применимости к поликристаллическим материалам выбранных в работе [2] моделей ДС, в качестве контрольного образца использован поликристаллический сплав $Nd_2Fe_{14}B$, магнитные константы которого хорошо известны.

На рисунке 1 показана микроструктура сплава $Sm(Co,Ni,Fe)_5$ непосредственно после выплавки, выявленная методом растровой электронной микроскопии. Рисунок 2 показывает ДС этого же образца, выявленную методом порошковых осадков. Для выявления ДС в работе дополнительно использовались методы магнитооптического эффекта Керра и магнитно-силовой микроскопии.

Как видно из рисунка 1, в литом состоянии сплав $Sm(CoNiFe)_5$ является многофазным. Энергодисперсионный анализ показывает, что в сплаве присутствуют фазы $Sm_2(Fe,Co,Ni)_{17}$ (черная), $Sm_2(Fe,Co,Ni)_7$ (темно-серая), $Sm(Fe,Co,Ni)_3$ (серая). Для оценки констант магнитокристаллической анизотропии фаз использованы методы количественного анализа ДС, разработанные для монокристаллических материалов и предложенные для количественного анализа ДС многофазных материалов в работе [2].

Ранее нами показано, что применение классических моделей ДС к многофазным поликристаллическим материалам требует их коррекции [3,5]. Дополнительный анализ применимости использованных моделей ДС к поликристаллам, выполненный в данной работе на примере поликристаллического сплава $Nd_2Fe_{14}B$, показал, что из всех моделей, предложенных в работе [2] для количественной оценки константы анизотропии фаз в многофазных поликристаллических материалах, наиболее надежными являются модели ДС Киттеля и Боденберге-

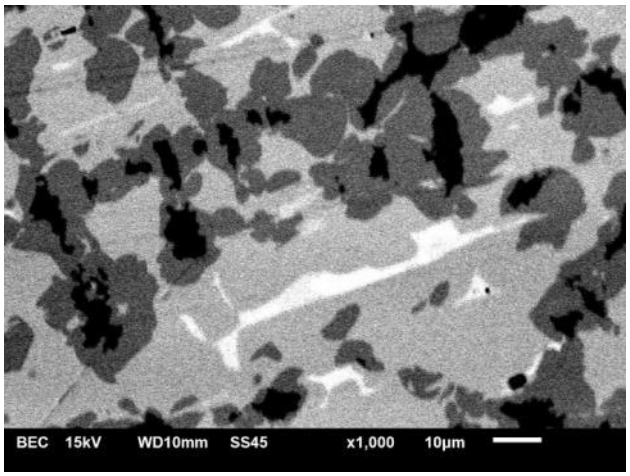



Рис.1. Микроструктура сплава $Sm(CoNiFe)_5$, выявленная методом РЭМ.

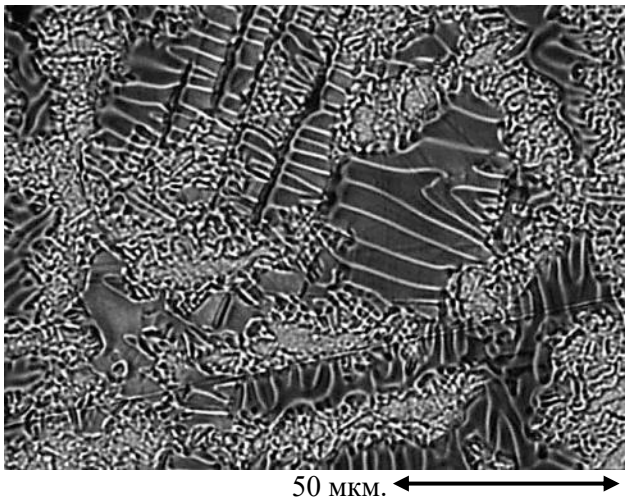



Рис.2. Доменная структура сплава $Sm(CoNiFe)_5$. Метод порошковых осадков.

ра-Хуберта [6,7]. Однако применение и этих моделей требует внесения в них определенных изменений. В первую очередь это относится к модели Киттеля, в которой для оценки γ используется зависимость ширины полосовых доменов D в тонкой монокристаллической пластине от толщины L, при этом ось легкого намагничивания пластины перпендикулярна к плоскости пластины. Домены такого типа наблюдаются в наиболее крупных фазах сплава $Sm_2(Fe,Co,Ni)_{17}$ (рис.2). Средняя ширина таких доменов D определяется сравнительно легко, а толщина фазы L измеряется вдоль направления доменных границ. Проблема применимости данной модели к многофазным поликристаллическим образцам состоит в том, что размагничивающие факторы монокристаллической пластины и фазы в

многофазном сплаве существенно отличаются. Кроме того, число зерен каждой конкретной фазы с данным типом ДС, достаточно мало, что не позволяет корректно оценить зависимость D = f(L). Использование данного подхода для поликристаллического сплава $Nd_2Fe_{14}B$ показало, что в первом приближении можно полагать, что полученное в рамках модели Киттеля значение γ будет приблизительно в два раза больше корректного значения.

Вторым методом количественной оценки γ фаз в сплаве $Sm(CoNiFe)_5$ стал метод Боденбергера-Хуберта [7]. В этом методе для оценки γ используется связь между расстоянием между доменными границами в ДС типа звездочек на базисных плоскостях одноосных магнетиков и γ. Несмотря на то, что метод Боденбергера-Хуберта разработан авторами для относительно толстых (толщиной более 100 мкм) монокристаллических пластин $SmCo_5$, апробация этого метода на поликристаллическом сплаве $Nd_2Fe_{14}B$ показала, что этот метод может быть применен к поликристалличеким материалам без каких-либо изменений. Единственным дополнительным условием является наличие в исследуемой ДС не менее одного ряда клинообразных замыкающих доменов. Применение же данного метода к лабиринтной ДС, не имеющей дополнительных замыкающих доменов приводит к серьезным ошибкам в оценке γ.

Названные выше модели ДС [6,7] с учетом проблем, обнаруженных при их применении к поликристаллическому сплаву $Nd_2Fe_{14}B$, использованы для оценки поверхностной плотности энергии доменных границ γ высокоанизотропных фаз сплава $Sm(CoNiFe)_5$ в литом состоянии и после ряда термических обработок. Кроме того, рассчитаны значения констант МКА обнаруженных фаз.

*Работа поддержана грантом Министерства образования и науки РФ, проект №3.7849.2017/8.9.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fayyazi B., Skokov K.P., Faske T. et al. // Acta Materialia. 2017. V. 141. P. 434.
2. Goll D., Loeffler R., Herbst J. et al. // Journal of Physics: Condensed Matter. 2014. V. 26. 064208.
3. Pastushenkov Yu.G., Skokov K.P. // Rare-Earth and Future Permanent Magnets and their Applications (REPM-2016). 28 Aug.-1 Sept. 2016. Darmstadt. Germany. Proceedings. P. 713.
4. Söderlind P., Landa A., Locht I.I. et al. // Phys. Rev. B. 2017. V. 96. 100404(R).
5. Пастушенков Ю.Г., Скоков К.П., Жуков А.И. // Металловедение и термическая обработка металлов. 2018. № 8. С. 57.
6. Kittel Ch. // Phys. Rev. 1946. V. 70. No. 11. P. 965.
7. Bodenberger R., Hubert A. // Phys. Stat. Sol. (a). 1977. Bd. 44. S. K7.

**********

## ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТОСТРИКЦИОННЫХ, МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ФАЗ ЛАВЕСА

**Политова Г.А.[1], Каминская Т.П.[2], Терешина И.С.[2], Филимонов А.В.[3], Бурханов Г.С.[1]**
*[1]Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия*
*[2]Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия*
*[3]Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия*
gpolitova@gmail.com

INVESTIGATION OF MAGNETOSTRICTION, MAGNETOCALORIC PROPERTIES AND MORPHOLOGY OF THE SURFACE OF RARE-EARTH PHASE LAVES

Politova G.A., Kaminskaya T.P., Tereshina I.S., Filimonov A.V., Burkhanov G.S.

The magnetocaloric and magnetostrictive properties of substituted $RCo_2$ compounds with the Laves phase structure are studied and analyzed, and also the features of the surface morphology are considered.

В работе исследуются и анализируются магнитокалорические и магнитострикционные свойства замещенных соединений $RCo_2$ с фазовой структурой Лавеса, а также рассматриваются особенности морфологии поверхности. Сплавы $Tb_{0.2}Dy_{0.8-x}Gd_xCo_{2-y}Al_y$ (x = 0-0.5; y = 0; 0.1) были синтезированы в электродуговой печи в атмосфере аргона при избыточном давлении в камере равном 1.1 атм. В качестве исходных компонентов использовались высокочистые редкоземельные металлы Tb, Dy и Gd с пониженным содержанием металлических и газообразующих примесей, очищенные методом вакуумной дистилляции. Фазовый состав и параметры элементарной ячейки синтезированных соединений определялся методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре “Ultima IV” фирмы “Rigaku” с использованием программного комплекса PDXL. В образцах, наряду с основной кубической фазой Лавеса типа $MgCu_2$, было обнаружено небольшое количество (до 10 %) примесной фазы $RCo_3$, которая образуется в результате неполного прохождения перитектической реакции.

Определение параметра и объема элементарной ячейки при комнатной температуре показало, что с увеличением содержания гадолиния, а также при частичном замещении кобальта на алюминий происходит увеличение объема элементарной ячейки. Проведенная температурная рентгеносъемка позволила установить наличие ромбоэдрических искажений в кристаллической решетке ниже температуры магнитного упорядочения.

Морфология поверхности образцов исследовалась методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) как в полуконтактной, так и в контактной модах и методом магнитно-силовой микроскопии (МСМ) при комнатной температуре на установке SMENA-A (платформа Solver, ЗАО НТ-МДТ, Россия). Исследования АСМ методом показали, что морфология поверхности образцов схожа, наблюдается неоднородная направленная микроструктура. Наблюдаются столбики шириной от 0.5 мкм до 2 мкм, состоящие из отдельных частиц, имеющих сплюснутую пластинчатую форму, шириной до 1 мкм и толщиной 200 до 300 нм. При частичном замещении кобальта на алюминий размер зерна уменьшается, при этом аспектное отношение зерна практически не изменяется. Для соединения $Tb_{0.2}Dy_{0.3}Gd_{0.5}Co_2$, находящегося при комнатной температуре в ферромагнитном состоянии, была исследована поверхность методом МСМ. На поверхности образца наблюдается стандартная лабиринтная доменная структура, при этом средний размер более крупных доменов составляет 1.4 – 2.0 мкм, в то время как средний размер мелких доменов не превышает 1.0 мкм.

Исследование зависимости магнитострикции от величины приложенного внешнего магнитного поля (12 кЭ) проводилось тензометрическим методом в интервале температур от 80 до 320 К. Измерения магнитокалорического эффекта (МКЭ) проводились прямым методом в полях до 18 кЭ в интервале температур от 80 до 350 К с использованием установки MagEq MMS 901 (ООО «Полимагнит» группы компаний AMT&C, Россия), Установлено, что в низкотемпературной области полевые зависимости магнитострикции имеют знакопеременный вид, что говорит об искажении магнитной структуры и нарушении коллинеарности магнитных моментов подрешеток. В области температуры Кюри исследуемые соединения демонстрируют высокие значения как МКЭ, так и магнитострикционных деформаций, показана взаимосвязь этих эффектов. С использованием феноменологической процедуры была построена универсальная кривая МКЭ при различных изменениях магнитного поля.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 18-03-00798*

**********

## ВЫЧИСЛЕНИЕ ВЕЛИЧИНЫ РАБОЧЕЙ ТОЧКИ КОЛЬЦЕВЫХ МАГНИТОВ С РАДИАЛЬНОЙ ТЕКСТУРОЙ

**Моисеева Н.С.[1], Бузенков А.В.[1], Резчикова И.И.[1], Королев Д.В.[1], Валеев Р.А.[1], Моргунов Р.Б.[1,2], Пискорский В.П.[1]**

[1]*ФГУП «Всероссийский институт авиационных материалов», Москва, Россия*

[2]*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*

*rezchikovaii@mail.ru*

## THE CALCULATION OF THE WORKING POINT OF THE RING MAGNETS WITH RADIAL TEXTURE

Moiseeva N.S. [1], Buzenkov A.V. [1], Rezchikova I.I. [1], Korolev D.V. [1], Valeev R.A. [1], Morgunov R.B. [1,2], Piskorskiy V.P. [1]

It is derived the formula for calculation the working point of the ring magnets with radial texture which allow to set requirements to the coercive power of the material of the rings. It is shown that the ring magnet with radial texture can be made only from the high coercitivity material Pr(Nd) – Dy – Fe – Co – B.

Размагничивающий фактор магнита является его важнейшей характеристикой, поскольку от него зависит максимальная рабочая температура. В работе [1] вводится понятие максимальной рабочей температуры магнита исходя из формулы (при измерении в катушках Гельмгольца)

$$l = (\psi_1-\psi_2)/\psi_1 \cdot 100 \quad (1)$$

В формуле (1) L - величина необратимых потерь. Здесь: $\psi_1$ – потокосцепление образца до нагрева при комнатной температуре, а $\psi_2$ после нагрева до заданной температуры и охлаждения до комнатной. Если после нагрева (и охлаждения до комнатной температуры) величина необратимых потерь достигает 5%, то эта температура называется максимальной рабочей температурой ($T_w$) [1]. В

работе [1] было установлено, что $T_w$ зависит от геометрии магнита, поскольку от геометрии зависит величина размагничивающего фактора (N). Под рабочей точкой магнита (P) подразумевается величина [1]

$$P = 4\pi/N - 1 \quad (2)$$

Так у магнита в форме цилиндра и в форме призмы (с величиной P = 2) $T_w$ для цилиндра была примерно на 20°C ниже [1]. Величина $T_w$ зависит от температуры Кюри ($T_c$) и коэрцитивной силы по намагниченности (Hci) [2]. Так магнит NdFeB с величиной Hci более 20 кЭ имел L = 0.88% при 150°C, а магнит с Hci = 8.8 кЭ имел L = 59.21% [2]. Среди современных магнитов высокие значения $T_w$ имеют магниты из сплава Fe – Cr - Co. Их $T_c$ = 850°C, $T_w$ = 500°C [3]. Магниты ЮНДК имеют $T_c$ = 890°C и $T_w$ = 550°C [4,5]. Магниты $Sm_2Co_{17}$ имеют $T_c$ = 800°C и $T_w$ = 300°C [6]. Магниты $SmCo_5$ имеют $T_c$ = 725°C и $T_w$ = 250°C [7]. Итак, подведем итог. Величина максимальной рабочей температуры магнита определяется его температурой Кюри, коэрцитивной силой по намагниченности и величиной его рабочей точки. Следовательно, для магнитов заданного состава остается зависимость только от величины рабочей точки. Следует также отметить, что во всех магнитах, за исключением магнитов эллипсоидальной формы, величина размагничивающего поля ($H_D$) неоднородно распределена внутри магнита [8]. В случае магнитов в форме прямоугольной призмы [9] и цилиндра [10] размагничивающий фактор (а значит и величина рабочей точки) установлены. Нам не удалось найти в литературе данных по величине рабочей точки кольцевых магнитов с радиальной текстурой (КМРТ) поэтому целью данной работы является вывод формулы для рабочей точки КМРТ. Для расчета величины рабочей точки магнита применяется т.н. метод «сферических полюсов» [11]. Показано, что в этом приближении величина рабочей точки может быть записана следующим образом [11].

$$P = \frac{T}{A} \times \sqrt{\frac{\pi}{2} S} \quad (3)$$

Здесь: T - размер магнита в направлении намагничивания или текстуры, A - площадь среднего сечения магнита перпендикулярно радиусу кольца, S - общая площадь поверхности магнита. В этом случае, после простых вычислений в соответствие с формулой (3), которые мы опускаем, значение рабочей точки КМРТ будет даваться выражением (4).

$$P = \frac{(R_2 - R_1)}{h(R_2 + R_1)} \left[ \left(R_2^2 - R_1^2\right) + h(R_2 + R_1) \right]^{1/2} \quad (4)$$

Здесь: $R_2$ – внешний радиус КМРТ, $R_1$ – внутренний радиус КМРТ, а h – высота КМРТ.

Величины P и N связаны выражением (2) поэтому можно найти величину рабочей точки типичного КМРТ для динамически - настраиваемого гироскопа (ДНГ) в состоянии поставки. Несколько преобразуем формулу (2) в формулу (5). Размеры КМРТ в состоянии поставки: $R_2$ – 8.25 мм, $R_1$ – 6.1 мм, h – 3 мм. В этом случае величина P = 0.43. Если намагниченность в рабочей точке КМРТ ($4\pi I_{р.т.}$) будет 10 кГс, то собственное размагничивающее поле КМРТ будет

$$H_D = \frac{4\pi I_{p.m.}}{1 + \frac{B}{H}} = 7.0\,\text{кЭ} \quad (5)$$

Таким образом, совершенно очевидно, что радиальное кольцо не может быть изготовлено из низкокоэрцитивных материалов типа Fe – Cr – Co и типа ЮНДК, поскольку величина $H_D$ значительно больше, чем Hci этих материалов [3 - 5]. Таким образом, выведена формула для вычисления рабочей точки кольцевых магнитов с радиальной текстурой позволяющая устанавливать требования к коэрцитивной силе материала колец. Показано, что цельное кольцо с радиальной текстурой может быть изготовлено только из высококоэрцитивного материала системы Pr (Nd) – Dy – Fe – Co – B.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. K.J. Strnat, Y. Xiao, H.F. Mildrum, K.J. Strnat. J. Appl. Phys., 1988, 64, 5522-5524.

2. W. Kappel, M.M. Codescu, D. Popa. Romanian Reports in Physics, 2004, 56, 391-398

3. S. Akbar, Z. Ahmad, M.S. Awan, M. Farooque, A. Ali Key. Engineering Materials, 2012, 510-511, 507-512.

4. E.M.H. White, A.G. Kassen, K.W. Dennis, A. Palasyuk, R.W. McCallum, I.E. Anderson. International Journal of Powder Metallurgy, 2016, 52, 33-39.

5. Постоянные магниты. Справочник. Под ред. Ю.М. Пятина. М.: Энергия, 1971, 375 с.

6. K.D. Durst, H. Kronmuller, W. Ervens. Phys. Stat. Sol. (a), 1988, 108, 403-416.

7. В.В. Сергеев, Т.И. Булыгина. М.: Энергия, 1980, 224 с.
8. А.Г. Гуревич. М.: Наука, 1973, 588 с.
9. M. Sato, Y. Ishii. J. Appl. Phys., 1989, 66, 983-985.
10. Du-Xing Chen, J.A. Brug, R.B. Goldfarb. IEEE Transactions on Magnetics, 1991, 27, 3601-3619.
11. R. J. Parker, R. J. Studders. New York, London: John Wiley and Sons, Inc., 1962, 400 p.

**********

## ВЛИЯНИЕ СУММАРНОГО СОДЕРЖАНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ НА КОЭРЦИТИВНУЮ СИЛУ И ПЛОТНОСТЬ СПЕЧЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ (PR,DY)-(FE,CO)-B

**Моисеева Н.С.[1], Резчикова И.И.[1], Королев Д. В[1]., Бузенков А.В[1]., Валеев Р.А[1]., Моргунов Р.Б[1,2]., Пискорский В.П.[1]**

*[1]ФГУП «Всероссийский институт авиационных материалов», Москва, Россия*
*[2]Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*
*rezchikovaii@mail.ru*

EFFECT OF THE TOTAL CONTENT OF RARE EARTH METALS ON THE COERCIVE FORCE AND DENSITY OF SINTERED MATERIALS (PR, DY) - (FE, CO) - B

Moiseeva N.S. [1], Rezchikova I.I. [1], Korolev D.V. [1], Buzenkov A.V. [1], Valeev R.A. [1], Morgunov R.B. [1,2], Piskorskiy V.P. [1]

The dependence of the density and coercive force of sintered magnets $(Pr_{0.53}Dy_{0.47})_{\Sigma}$ $(Fe_{0.77}Co_{0.23})_{ost.}B_{7.5}$ on the total content of rare-earth metals (Σ = 6.89 - 11.95 at.%) is studied. The possibility of manufacturing sintered magnets with a total content of rare earth metals less than their content in the main magnetic phase $R_2(Fe, Co)_{14}B$ is shown.

Хорошо известно, что механизм спекания магнитов Nd-Fe-B является жидкофазным. Чисто практически это значит, что в магните должен быть избыток неодима по сравнению с основной магнитной фазой $Nd_2Fe_{14}B$ (фаза А), что естественно, приводит к уменьшению величины остаточной индукции ($B_R$) поскольку она определяется именно этой фазой. Так на магнитах состава (здесь и далее ат.%) $Nd_{13.5}Fe_{79.82}Cu_{0.03}Al_{0.7}B_{5.95}$ получены следующие свойства ($B_R$ = 1.51 Тл, Hci = 755 кА/м, $(BH)_{max}$=432 кДж/м$^3$) [1]. В работе [2] на том же составе получено: $(BH)_{max}$=401.6 кДж/м$^3$. В работе [3] на составе $Nd_{13}Fe_{81}B_6$ получено $(BH)_{max}$=404.8 кДж/м$^3$. Содержание неодима в фазе А составляет 11.8 ат. %. По-видимому, 13% это минимальное содержание неодима необходимое для поддержания жидкофазного спекания. При меньшем содержании неодима разрушается магнитная изоляция между зернами фазы А, что приводит к резкому падению величины коэрцитивной силы (Hci). Были исследованы спеченные материалы следующего состава $(Pr_{0.53}Dy_{0.47})_{\Sigma}(Fe_{0.77}Co_{0.23})_{ост.}B_{7.5}$. Здесь знак Σ означает сумму редкоземельных металлов (РЗМ). Материалы были получены из двух плавок с разным содержанием суммы РЗМ: П1 - $(Pr_{0.53}Dy_{0.47})_{12.0}(Fe_{0.77}Co_{0.23})_{80.1}B_{7.9}$ и П2 - $(Pr_{0.53}Dy_{0.47})_{6.9}(Fe_{0.77}Co_{0.23})_{87.1}B_{6.0}$. Как видно, у плавок П1 и П2 одинаковое содержание диспрозия и кобальта и отличается только сумма РЗМ. Плавки смешивали на операции тонкого помола в среде хладона 113 ($C_2F_3Cl_3$). Спекание проводили в вакуумной печи СНВЭ-1.3.1/16И3 в вакууме не хуже $5\cdot10^{-5}$ мм. рт. столба по режиму 1120°С ×1 час. На рис. 1 представлены зависимость величины Hci и плотности (ρ) от суммы РЗМ. Как видно из рис. 1, от Σ = 11.95 до 10.9 ат. % величина Hci линейно уменьшается до нуля. Причем при Σ = 11.95 ат. % величина Hci = 1064 кА/м.

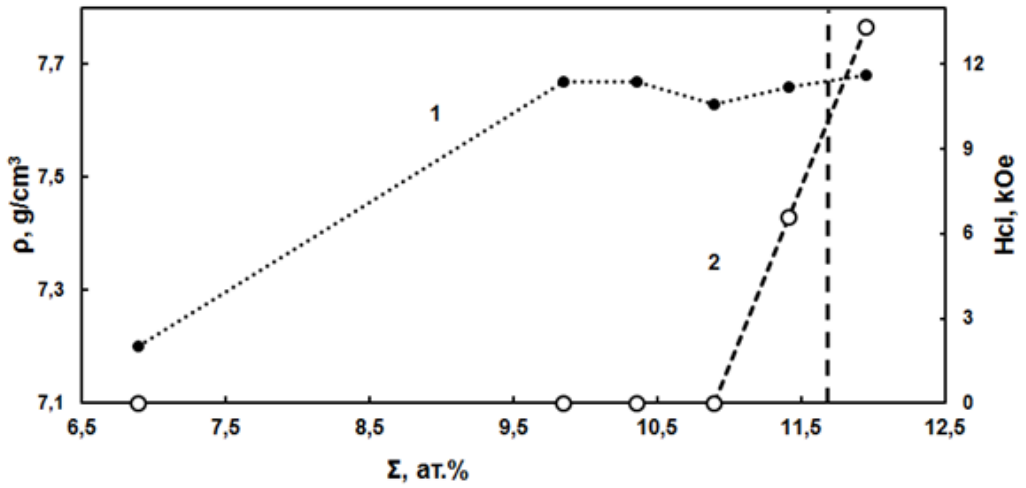



Рис. 1 Зависимость величины ρ (кривая 1) и Hci (кривая 2) от суммарного содержания РЗМ (Σ) в материале $(Pr_{0.53}Dy_{0.47})_{\Sigma}(Fe_{0.77}Co_{0.23})_{ост.}B_{7.5}$. Вертикальная линия показывает сумму РЗМ для фазы 2-14-1 (11.8 ат.%).

Как видно из рис. 1, величина ρ до Σ = 9.85 ат. % практически не меняется, а при Σ = 6.89 ат. % достаточно резко падает на 10 %. В работе [4] было показано, что спекание материалов (Pr, Dy) - $(Fe_{1-y}Co_y)$ – B является жидкофазным, причем, роль жидкой фазы играет смесь фаз состоящая из интерметаллических соединений: $(Pr.Dy)(Fe.Co)_4B$, $(Pr.Dy)(Fe.Co)_2$, $(Pr.Dy)(Fe.Co)_2B_2$, $(Pr.Dy)(Fe.Co)_3$. Температура плавления этой жидкой фазы на данный момент не установлена, как и количественные соотношения между входящими в нее интерметаллическими соединениями. Фазовый состав спеченных материалов (Pr.Dy) - $(Fe_{1-y}Co_y)$ – B определяется только содержанием кобальта и когда y > 0.2 атомных долей относится к фазовой диаграмме R-Co-B (R – редкоземельный металл) [5]. В этой области в материале появляются фазы имеющие область гомогенности по бору. Для фаз $(Pr.Dy)(Fe.Co)_2$, $(Pr.Dy)(Fe.Co)_4B$ это установлено экспериментально [6, 7]. В процессе спекания происходит диффузия бора из борсодержащих фаз в основную магнитную фазу A, где бор замещает атомы Fe, Co ослабляя обменную связь с R подрешеткой в поверхностном слое зерна [8]. Следствием этого является резкое уменьшение поля анизотропии в поверхностном слое фазы A, поскольку именно R подрешетка определяет величину $H_A$ что и приводит к уменьшению Hci. Кроме того, с уменьшением содержания R в материале уменьшается количество жидкой фазы при спекании, что нарушает магнитную изоляцию зерен фазы A и приводит к уменьшению плотности (см. Рис. 1). Следует обратить внимание что величина Hci составляет примерно 560 кА/м когда сумма РЗМ меньше чем содержание РЗМ в фазе A (см. Рис.1) что совершенно невозможно для магнитов Nd-Fe-B [3]. По-видимому, это связано с тем, что в фазовой диаграмме R-Co-B (в той области составов, где происходит изготовление магнитов) присутствуют другие борсодержащие фазы кроме фазы A поэтому как РЗМ так и бор распределяются между ними [9].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. J. Fidler, T. Schrefl, S. Sasaki, D. Suess. In Proceedings of XI Int. Symposium on Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare Earth Transition Metal Alloys, Ed. by H. Kaneko, M. Homma, and M. Okada, The Jpn. Inst. Met., Sendai, 2000, S45–S54.

2. O. Gutfleisch. J. Phys. D: Appl. Phys., 2000, 33, R157-R172.

3. Ryota Goto, Shota Nishio, Masashi Matsuura, Nobuki Tezuka, Satoshi Sugimoto. IEEE Transaction on Magnetics, 2008, 44, 4232-4234.

4. А.Ф. Петраков, В.П. Пискорский, Г.С. Бурханов, М.В. Репина, С.И. Иванов. МиТОМ, 2012, 7, 3-9.

5. Е Н. Каблов, А.Ф. Петраков, В.П. Пискорский, Р.А. Валеев, Е.Б. Чабина. МиТОМ, 2005, 10, 25-29.

6. W.J. Ren, Z.D. Zhang, A.S. Markosyan, X.G. Zhao, X.M. Jin, X.P. Song. J. Phys. D: Appl. Phys., 2001, 34, 3024-3027.

7. Ю.Б. Кузьма, Н.Ф. Чабан. Двойные и тройные системы, содержащие бор. М.: Металлургия, 1990, 317 с.

8. В.П. Пискорский, Г.С. Бурханов, О.Г. Оспенникова, Р.А. Валеев, И.С. Терешина, Е.А.

Давыдова. Металлы, 2010, 3, 84-91.
9. J.F. Herbst. Reviews of Modern Physics, 1991, 63, 819-898.

**********

## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ОТЖИГА И СОСТАВА СПЛАВОВ PR-DY-CE-FE-CO-B НА СВОЙСТВА СПЕЧЕННЫХ МАГНИТОВ

**Бузенков А.В.[1], Бурканов М.В.[1], Резчикова И.И.[1], Давыдова Е.А.[1], Моисеева Н.С.[1], Королев Д.В.[1], Валеев Р.А.[1],Моргунов Р.Б.[1,2], Пискорский В.П.[1]**
*[1]ФГУП Всероссийский институт авиационных материалов, Москва. Россия*
*[2]Институт проблем химической физики РАН. Черноголовка. Россия*
rezchikovaii@mail.ru

EFFECT OF ANNEALING CONDITIONS AND COMPOSITION OF PR-DY-GD-FE-CO-B ALLOYS ON THE PROPERTIES OF SINTERED MAGNETS

Buzenkov A.V. [1], Burkanov M.V. [1], Rezchikova I.I. [1], Davidova E.A. [1], Moiseeva N.S. [1], Korolev D.V. [1], Valeev R.A. [1], Morgunov R.B. [1,2], Piskorskiy V.P. [1]

The influence of annealing of the alloy $(Pr_{0.41}Ce_{0.12}Dy_{0.47})_{13.46}(Fe_{0.64}Co_{0.36})_{80.3}B_{6.24}$ at 1000°C on its microstructure and the properties of sintered magnets made from it is studied. In the annealed alloy, the composition of the main magnetic phase $(Pr,Dy)_2(Fe,Co)_{14}B$ sharply changes in the content of dysprosium, the residual induction of sintered magnets made from the annealed alloy increases by 6%, and the coercive force by magnetization by 8.5%. The volume content of the main magnetic phase $R_2(Fe,Co)_{14}B$ in sintered magnets (Nd,Dy)-(Fe,Co)-B and (Pr,Dy)-(Fe,Co)-B is determined. The content of this phase in magnets is the basis of neodymium is about half the size.

Безусловно, фазовый состав сплава оказывает решающее влияние на свойства получаемых из него спеченных магнитов. Особенно это касается такого многофазного сплава, который относится к системе R-Co-B (R – редкоземельный металл, металлы). Система R-Co-B [1] и R-(Fe,Co)-B [2] гораздо богаче интерметаллическими соединениями, чем система R-Fe-B [3]. По сути дела, в той области фазовой диаграммы Nd-Fe-B, где изготавливают спеченные магниты Nd-Fe-B, существуют только 3 фазы: $Nd_2Fe_{14}B$, $NdFe_4B_4$ и межзеренная фаза, состоящая из неодима с примесью железа и бора. Фаза, состоящая из неодима, либо празеодима и обеспечивает жидкофазное спекание магнитов Nd(Pr)-Fe-B. В спеченных материалах (Pr, Dy) – $(Fe_{1-y}Co_y)$ – B, когда y > 0,2, фаза, состоящая из чистого Pr, отсутствует и спеченный магнит относится к фазовой диаграмме Pr-Co-B [4]. Фазовый состав магнита определяется только содержанием кобальта и не зависит от легирования диспрозием [5]. Естественно ожидать, что фазовый состав слитка и магнитов может различаться. Подробно исследовали фазовый состав слитка сплава $(Pr_{0.41}Ce_{0.12}Dy_{0.47})_{13.46}(Fe_{0.64}Co_{0.36})_{80.3}B_{6.24}$ после выплавки и после отжига в вакуумной печи СНВЭ 1.3.1/16И3 по режиму 1000°C × 10 часов. Основная магнитная фаза $R_2F_{14}B$ (F = Fe + Co) исходного слитка является не однородной. Она состоит из двух фаз, различающихся по составу. В исходном слитке сплава содержание диспрозия выше как в самой фазе $R_2F_{14}B$, так и во включении (фаза $R_2F_{14}B$ измененного состава), по сравнению с отожженным сплавом. Кроме того, в исходном сплаве включение фазы $R_2F_{14}B$ измененного состава содержит больше Dy, чем основная фаза $R_2F_{14}B$, а в отожженном сплаве, наоборот, меньше. Обращает на себя внимание, что в исходном сплаве фаза $R_2F_{14}B$ не содержит церия, а в отожженном сплаве содержит, причем, в отожженном сплаве содержание церия в других фазах также значительно выше. Характеристики магнитов из отожженного сплава выше как по величине остаточной индукции ($B_R$) (на 6 %) так и по коэрцитивной силе (Hci) (на 8.5%). На рис. 1 представлена зависимость объемного содержания фазы $R_2(Fe,Co)_{14}B$ в спеченных материалах в зависимости от содержания кобальта для составов (Nd, Dy) – (Fe, Co) – B и (Pr, Dy) – (Fe, Co) – B. На рис. 2 представлена расчет температурной зависимости намагниченности рассчитанной в приближении молекулярного поля по методике описанной в работе [6].

1. Установлено объемное содержание основной магнитной фазы $R_2(Fe, Co)_{14}B$ в спеченных магнитах (Nd, Dy) – (Fe, Co) – B и (Pr, Dy) – (Fe, Co) – B. Содержание этой фазы в магнитах на основе неодима примерно в два раза меньше. Отжиг слитка по режиму 1000°C × 10 часов уменьшает содержание диспрозия в основной магнитной фазе $(Pr,Dy)_2(Fe,Co)_{14}B$. Содержание Co изменяется не значительно. Характеристики магнитов из отожженного сплава выше как по величине остаточной индукции (на 6 %) так и по коэрцитивной силе по намагниченности (на 8.5%). В образовании жидкой

фазы при спекании участвуют две фазы $RF_4B$ и $RF_2$. Причем основной фазой является фаза $RF_4B$. Показано, что фаза $R_2F_{14}B$ в слитке состоит из двух фаз разного состава отличающихся в основном по содержанию диспрозия.

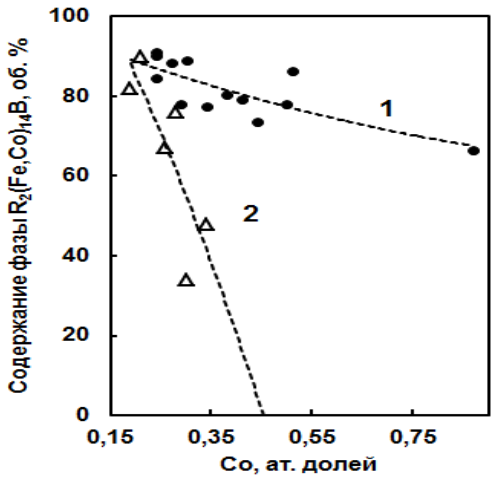



Рис. 1. Объемное содержание фазы $R_2(Fe,Co)_{14}B$ в спеченном материале в зависимости от содержания кобальта. 1 – материал (Pr, Dy)-($Fe_{1-y}$ $Co_y$)-B, 2 - материал (Nd, Dy)-($Fe_{1-y}$ $Co_y$)-B.

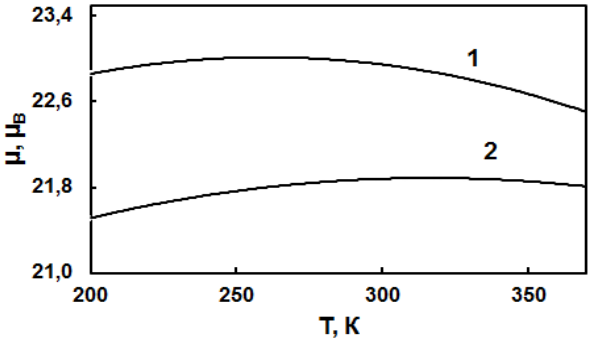



Рис. 2. Температурная зависимость намагниченности насыщения спеченных материалов. 1 – материал $(Pr_{0.52}Dy_{0.48})_{13.56}(Fe_{0.80}Co_{0.20})_{79.55}B_{6.89}$, 2 – материал $(Pr_{0.52}Dy_{0.48})_{13.56}(Fe_{0.65}Co_{0.35})_{79.55}B_{6.89}$. По оси ординат отложена величина намагниченности на формульную единицу фазы $(Pr,Dy)_2(Fe,Co)_{14}B$ в магнетонах Бора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Y. Chen, J. Liang, X. Chen, Q. Liu. J. of Alloys and Compounds, 2000, 296, L1-L3.

2. Е.Н. Каблов, О.Г. Оспенникова, В.П. Пискорский, Р.А. Валеев, И.И. Резчикова, А.В. Бузенков. Авиационные материалы и технологии, 2014, S5, 94-100.

3. J.F. Herbst. Reviews of Modern Physics, 1991, 63, 819-898.

4. Е.Н. Каблов, В.П. Пискорский, Р.А. Валеев, О.Г. Оспенникова, И.И. Резчикова, Н.С. Моисеева. Металлы, 2014, 4, 53-57.

5. А.Ф. Петраков, В.П. Пискорский, Г.С. Бурханов, М.В. Репина, С.И. Иванов. МиТОМ, 2012, 7, 3-9.

6. В.П. Пискорский, Г.С. Бурханов, О.Г. Оспенникова, Р.А. Валеев, И.С. Терешина, Е.А. Давыдова. Металлы, 2010, 1, 64-67.

**********

# ПРИЧИНА РАЗРУШЕНИЯ СПЕЧЕННЫХ ЗАГОТОВОК КОЛЬЦЕВЫХ МАГНИТОВ С РАДИАЛЬНОЙ ТЕКСТУРОЙ ИЗ МАТЕРИАЛА ND-DY-FE-CO-B

**Бузенков А.В.[1], Резчикова И.И.[1], Моисеева Н.С.[1],Королев Д.В.[1], Моргунов Р.Б.[1,2], Валеев Р.А.[1],Пискорский В.П.[1]**

*[1]ФГУП «Всероссийский институт авиационных материалов», Москва, Россия*

*[2]Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*

rezchikovaii@mail.ru

THE CAUSE OF THE FRACTURE OF SINTERED WORKPIECES OF RING MAGNETS WITH RADIAL TEXTURE OF THE MATERIAL ND-DY-FE-CO-B

Buzenkov A.V. [1], Rezchikova I.I. [1], Moiseeva N.S. [1], Korolev D.V. [1], Morgunov R.B. [1,2], Valeev R.A. [1], Piskorskiy V.P. [1]

It is considered in this work the reason of the destruction of the workpieces of ring magnets with radial texture of the material Nd-Dy-Fe-Co-B with different contents of cobalt and dysprosium. The cause of the fracture of radial rings after sintering is the presence of the phase $(Nd,Dy)(Fe,Co)_4B$, which has a high temperature coefficient of linear expansion.

Количество фазы $(Nd,Dy)(Fe,Co)_4B$ в спеченном материале $(Nd_{1-x}Dy_x)_{15\text{-}19}(Fe_{1-y}Co_y)_{ост}B_{4,8\text{-}8,0}$ начинает резко возрастать при увеличении содержания кобальта более 0,28 ат. долей. При таком содержании кобальта спеченные заготовки кольцевых магнитов с радиальной текстурой (КМРТ) при извлечении из печи растрескиваются на две половинки независимо от содержания диспрозия, условий спекания и скорости охлаждения печи.

В работе [1] было показано, что максимальные сжимающие напряжения при охлаждении после спекания возникают на внутреннем диаметре КМРТ, но они не превышают предел прочности материала на сжатие.

Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) соединения $(Nd,Dy)_2(Fe,Co)_{14}B$ в области 35 - 400°С составляет [2]

$\alpha_p = (2.67 \div 6.24)\ 10^{-6}$ 1/К

$\alpha_t = (-1 \div 5.91)\ 10^{-6}$1/К

здесь $\alpha_p$ ТКЛР параллельно, а $\alpha_t$ перпендикулярно текстуре (оси четвертого порядка). Следует отметить, что $\alpha_t$ меняет знак в зависимости от состава магнита [2]. Отрицательный ТКЛР соответствует не расширению материала, а сжатию при нагревании. Однако результирующие напряжения в материале не зависят от знака ТКЛР. В работе [1] выведено уравнение, позволяющее вычислить результирующие тангенциальные напряжения в материале:

$$\sigma_{\varphi\varphi} = \frac{E(\alpha_{p-}\alpha_p)(T_1 - T_2)}{2(1-2\upsilon)(1+\upsilon)} \times \left[ln\frac{r}{R_1} + \frac{R_2^2}{R_2^2 - R_1^2}\left(1 + \frac{R_1^2}{r^2}\right) ln\frac{R_1}{R_2} - (1-2\upsilon)\right]$$

Для материала Nd-Fe-B [2] ($\upsilon$=0.24,E=1.5·10$^5$ Н/мм$^2$, $\alpha_p$=5·10$^{-6}$ град.$^{-1}$, $\alpha_t$=–1·10$^{-6}$ град.$^{-1}$, $T_1$=400°С, $T_2$=20°С).

Расчет напряжений для кольцевого магнита с внутренним и внешним радиусами $R_1$=6.8 мм, $R_2$=11.4 мм приведен на рисунке 1.

Данных по величине ТКЛР соединения $(Nd,Dy)(Fe,Co)_4B$ нам найти в литературе не удалось, но в работе [3] приводится температурная зависимость параметров ячейки соединения $NdCo_4B$ в области -173 ÷ 427°С. В этой области температур зависимость параметров ячейки от температуры линейная. Если оценить величину ТКЛР по температурной зависимости параметров ячейки, то получаем следующие величины:

$\alpha_p = 1.45\ 10^{-5}$1/К

$\alpha_t = 0.93\ 10^{-5}$1/К

здесь $\alpha_p$ параллельно, а $\alpha_t$ перпендикулярно оси шестого порядка. Соединения $RCo_{4-y}Fe_yB$ кристаллизуются в гексагональной структуре типа $CeCo_4B$ [4]. Таким образом, величина ТКЛР соединений $(Nd,Dy)(Fe,Co)_4B$ на порядок выше, чем соединений $(Nd,Dy)_2(Fe,Co)_{14}B$, а соответственно, на порядок выше будет результирующая величина напряжений соединений $(Nd,Dy)(Fe,Co)_4B$, которая превысит предел прочности материала на сжатие (~1,1 кН/мм$^2$).

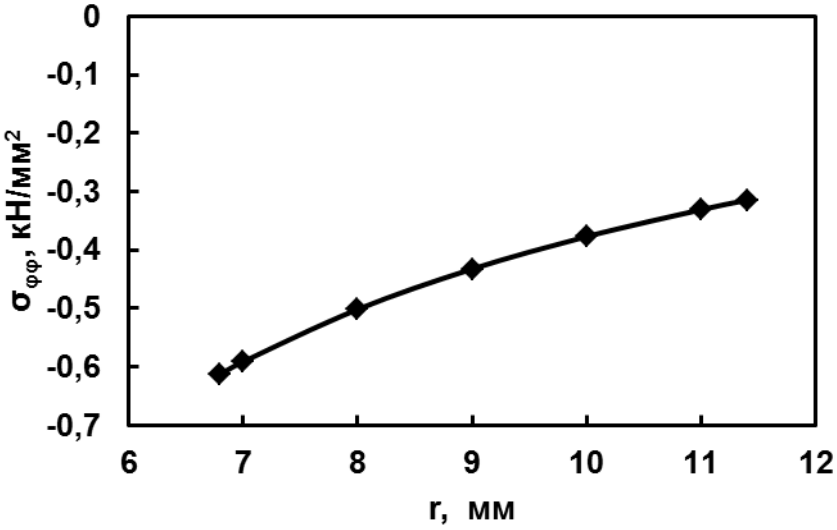



Рис. 1 Величина тангенциальных напряжений, возникающих в точке с радиус-вектором r при охлаждении КМРТ Nd-Fe-B, охлаждение от 400 до 20°С.

По мере увеличения содержания кобальта в материале (Nd,Dy)-($Fe_{1-y}Co_y$)-B увеличивается содержание фазы (Nd,Dy)$(Fe,Co)_4B$ и возникают радиальные трещины на внутреннем диаметре спеченных заготовок КМРТ где максимальные сжимающие напряжения после спекания. Соответственно, разрушение магнитов напрямую связано с количеством фазы (Nd,Dy)$(Fe,Co)_4B$, что подтверждается также большими значениями ТКЛР.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Е.Н. Каблов, В.П. Пискорский, Г.С. Бурханов, Р.А. Валеев, Н.С. Моисеева, С.В. Степанова, А.Ф. Петраков, И.С. Терешина, М.В. Репина, Физика и химия обработки материалов. 2011. 3. 43–47.

2. А.Л. Майстренко, Ю.М. Рабинович, А.Н. Кулаковский, В.В. Сергеев, Тр. симпозиума “Исследование проблем создания магнитных систем новых электрических машин и применения в них высокоэнергетических магнитотвердых материалов с целью совершенствования параметров и конструкций”, 21-26 мая, 1990, Суздаль. М.: Технический комитет Интерэлектро, 1991, 159-164.

3. H. Ido, W.F. Wallace, T. Suzuki, S.F. Cheng, V.K. Sinha, S.G. Sankar. J. Appl. Phys, 1990, 67, 4635-4637.

4. Z. Drzazga, A. Winiarska, F. Stein. J. of the Less-Common Metals, 1989, 153, L21-L24.

**********

## МАГНИТЫ ЗАХВАЧЕННОГО ПОТОКА НА ОСНОВЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ КОМПОЗИТОВ

**Руднев И. А.**

*Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва, Россия*

*iarudnevl@mephi..ru*

## TRAPPED FIELD MAGNETS BASED ON HIGH TEMPERATURE SUPERCONDUCTORS COMPOSITES

Igor Rudnev

This report provides an overview of modern experimental data characterizing the trapped flux magnets (FTM) on the basis of high temperature superconducting materials. Various methods for magnetizing superconductors will be considered, and their advantages and disadvantages are discussed. Much attention will also be paid in the report to the analysis of nonequilibrium processes during magnetization and remagnetization of the FTM. Also, the possibilities of practical application of FTM will be discussed.

Хорошо известно, что сверхпроводящие материалы проявляют диамагнитные свойства во

внешнем приложенном магнитном поле − эффект Мейсснера-Оксенфельда. Идеальный диамагнетизм наблюдается в сверхпроводниках первого рода, в то время как в сверхпроводниках второго рода в практически значимой области магнитных полей имеет место неидеальный диамагнетизм, который обусловлен проникновением в сверхпроводник вихрей Абрикосова. При уменьшении внешнего приложенного магнитного поля до нуля, значительная часть вихрей Абрикосова может оставаться в сверхпроводнике, что означает появление собственной намагниченности сверхпроводника в отсутствии внешнего поля. То есть, после процесса намагничивания, сверхпроводники второго рода проявляют ферромагнитное поведение и фактически становятся очень сильными квазипостоянными магнитами. Так, в работе [1] продемонстрирована возможность захвата магнитного поля до 17,6 Тл при температуре 26 К на монодоменных объемных высокотемпературных сверхпроводящих материалах. Пример создания высоких магнитных полей в небольшом объеме представлен на рисунке. Очевидно, что достигнутые значения остаточной магнитной индукции на ВТСП многократно превышают возможности традиционных постоянных магнитов.

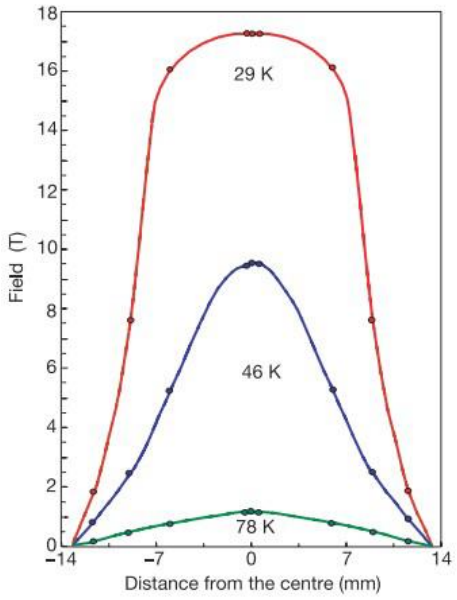



Рис.. Профили магнитной индукции в области между двумя намагниченными внешним полем дисками из объемного ВТСП материала. Данные приведены для трех температур [2]

В настоящем докладе представлен обзор современных экспериментальных данных, характеризующих различные магниты захваченного потока как на основе объемных ВТСП материалов, так и на основе пленочных сверхпроводящих композитов на гибких подложках. Будут рассмотрены различные способы намагничивания сверхпроводников, обсуждены их достоинства и недостатки. Значительное внимание в докладе будет уделено также анализу неравновесных процессов, возникающих при преднамеренном или непреднамеренном быстром выводе сверхпроводника с захваченным полем из сверхпроводящего состояния за счет воздействия дополнительных полей другой ориентации, импульсов тока, импульсного лазерного воздействия. Также будут обсуждены возможности практического применения магнитов захваченного потока.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Грант № 17-29-10024).*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. J.H. Durrell, A.R. Dennis. Supercond. Sci. Technol.б 2014, 27, 082001
2. M. Tomita, M. Murakami. Nature, 2003, 421. 517-520

**********

## ПОСТОЯННЫЕ МАГНИТЫ И МАГНИТНЫЕ СИСТЕМЫ НА ИХ ОСНОВЕ. ПРИМЕНЕНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ

**Шумкин С.С., Буряков И.Н., Камынин А.В.**
*АО «Спецмагнит», 127238, г. Москва, Дмитровское шоссе, д. 58*
*inf@s-magnet.ru*

## PERMANENT MAGNETS AND MAGNETIC SYSTEMS BASED ON THEM. AREAS OF APPLICATION AND DEVELOPMENT PROSPECTS

ShoomkinS.S., Bouriakov I.N., Kamynin A.V.
*JSC "Spetsmagnit", 127238, Moscow, Dmitrovskoe ave, 58*
inf@s-magnet.ru

At present, permanent magnets and magnetic systems based on them are widely used in all industries.

The discovery about half a century ago of hard magnetic materials based on rare-earth metal alloys has helped to expand the possibilities for miniaturization of devices. The predictive possibilities in the potential applications of permanent magnets are at the interdisciplinary intersection of the physics of the condensed state and the science of materials, and are due to new scientific achievements. Currently, the process of technical re-equipment of outdated instruments and devices is actively underway. However, the science does not stand still and constantly offers new approaches and solutions.

В настоящее время постоянные магниты и магнитные системы на их основе широко используются во всех отраслях промышленности. Открытие около полувека назад магнитотвердых материалов на основе сплавов редкоземельных металлов поспособствовало расширению возможностей для миниатюризации существующих приборов и устройств. Рынок представлен всеми магнитотвердыми материалами, однако, самую большую долю сейчас занимают сплавы системы неодим-железо-бор, применяемые при производстве постоянных магнитов и систем на их основе. Постоянные магниты на данный момент являются драйвером роста промышленности редких и редкоземельных металлов.

Основными игроками рынка постоянных магнитов в РФ являются организации-дистрибьюторы продукции производства нескольких крупнейших фабрик КНР. Реальное отечественное производство постоянных магнитов представлено всего несколькими предприятиями. В настоящее время без качественного скачка, основанного на новых прорывных инновационных материалах, ввиду сложившейся конъюнктуры рынка оказание конкуренции зарубежным производителям не представляется возможным.

Прогнозные возможности в потенциальных сферах применения постоянных магнитов находятся на интердисциплинарном пересечении физики конденсированного состояния и науки о материалах, и обусловлены новыми научными достижениями. С целью постоянного улучшения производственной базы и качества применения своей продукции АО «Спецмагнит» осуществляет работу по совершенствованию основных технологических процессов. Так, например, был разработан более современный метод гидростатического прессования ультрадисперсных порошков с использованием большого давления жидкости, что позволяет получать предельно высокую и равномерно распределённую плотность по объему заготовок. Ведутся разработки научных основ технологии новых композиционных материалов для постоянных магнитов на основе нитридов редкоземельных и 3d-переходных металлов с высокой магнитной анизотропией. АО «Спецмагнит» активно ведет исследования в области аддитивных технологий и MIM-технологий.

В настоящее время активно протекает процесс технического перевооружения предприятий, переоснащения устаревших приборов и устройств. Однако, наука не стоит на месте и постоянно предлагает новые подходы и решения. Благодаря прорывным идеям научного сообщества у предприятий реального сектора экономики будет возможность выйти на международные рынки и создать конкуренцию зарубежным производителям, что в свою очередь полностью соответствует политике импортозамещения и диверсификации существующих производств, а также позволит выполнить задачи по росту экономики, поставленные президентом Правительству РФ.

**********

## OPTIMIZING MICROSTRUCTURE OF SINTERED Nd-Fe-B MAGNETS VIA THE APPLICATION OF SCANDIUM HYDRIDE

**Skotnicová K.[1], Burkhanov G.S.[2], Cegan T.[1], Kolchugina N.B. [2], Lukin A. A. [3], Životský O.[1], Prokofev P.A. [2], Kursa M.[1], Juřica J [1], Koshkid'ko Yu.[4], Drulis H.[4]**

*[1]VSB-Technical University of Ostrava, Regional materials science and technology centre, Ostrava, Czech Republic, EU, katerina.skotnicova@vsb.cz*

*[2]Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*

*[3]JSC SPETSMAGNIT, Moscow, Russian Federation*

*[4]Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, Wroclaw, Poland*

**Abstract**

This paper is focused on optimizing the microstructure of near-stoichiometric $Nd_2Fe_{14}B$-based magnet by grain boundary structuring via the application of $ScH_x$ (0.5 and 1 wt.%) added to the matrix powder mixture at the fine milling stage. Scandium is assumed can acts as component, which restricts the $Nd_2Fe_{14}B$-

phase grain growth and by analogy with titanium, niobium, molybdenum and vanadium alloying for Nd-Fe-B compositions, Sc improves the corrosion resistance and technological stability of magnets. The base alloy having the composition (wt %) Nd-24.0, Pr-6.5, Dy-0.5, B-1.0, Al-0.2, Nb-0.5, Fe-balance was prepared by strip-casting technique and subjected to hydrogen decrepitation during heating to 270 °C in a hydrogen flow at a pressure of 0.1 MPa and subsequent 1 h dwell at this temperature. The scandium hydride was prepared by direct reaction of Sc with hydrogen using a Sieverts apparatus. The microstructure, phase composition and distributions of REM and Sc for the prepared magnets were investigated by SEM/EDX method.

It was found that the total REM content in the main magnetic (Nd, Pr, Dy)$_2$Fe$_{14}$B phase of both magnets was~11.8 at % and as well as the scandium content was nearly identical. Sc mainly was observed at triple junction point. The chemical composition of the ternary junction for magnets prepared with 0.5. and 1.0 wt % $ScH_x$ is 15 and 38 at.%. In this case, the chemical composition of the phase in the magnet prepared with 0.5 wt % $ScH_x$ corresponds to that of Laves phase, whereas for the magnet with 1.0 wt % $ScH_x$, the iron content in the triple junction phase is less than 10 at %. The $R_{rich}$ phase was found is enrich in Nd and Pr. The further experiments with $ScH_x$ should be performed in varying boron content in the magnets.

**********

## ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ОБРАЗЦОВ МАГНИТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРЕССОВАНИЕМ И СПЕКАНИЕМ МИКРОПОРОШКОВ СПЛАВА $Fe_2NiAl$ С ЛЕГКОПЛАВКИМИ ДОБАВКАМИ

**Смирнов Ф.С.[1], Менушенков В.П.[1], Шубаков В.С.[1], Рахматов Ш.М.[1]**

[1]*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия*

fedsmirnov@mail.ru

## FORMING OF STRUCURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF PRESSED AND SINTERED $Fe_2NiAl$ MAGNET SAMPLES WITH EASY-MELTING ADDITIONS

Smirnov F.S.[1], Menushenkov V.P.[1], Shubakov V.S.[1], Rahmatov S.M.[1]

We researched the magnetic properties of press magnets based on $Fe_2NiAl$ system and the influence of parameters during several technological steps. After each step we chose the most optimal parameter to obtain maximal magnetic properties and density. The results of our research can be applied for improving magnetic pattern and anisotropy to improve the magnetic properties.

Магнитотвердые сплавы на основе системы Fe-Ni-Al (Альни) характеризуются относительно высоким уровнем магнитных свойств при низкой стоимости и достаточно простой технологии их изготовления. Улучшение магнитных характеристик может быть достигнуто путем создания в них кристаллической и/или магнитной текстуры, что приведет к увеличению значений остаточной намагниченности с сохранением коэрцитивной силы. Одним из вариантов обеспечения анизотропии являются методы порошковой металлургии.

В данной работе было исследована микроструктура и магнитные свойства пресс-магнитов, полученных из порошков измельченного сплава $Fe_2NiAl$ с различными добавками, изготовленных по 4 режимам обработки:

1) Термическая обработка литого сплава двух типов: получение высококоэрцитивного состояния путем охлаждения с критической скоростью от 1240°C или фиксация однофазного твердого раствора путем закалки в воде от 1240°C;

2) Измельчение литых образцов обоих типов в планетарной шаровой мельнице в спирте для получения монокристаллических частиц. Проведено построение распределения размеров частиц в зависимости от времени измельчения;

3) Прессование измельченного порошка двух типов в магнитном поле для создания кристаллической текстуры посредством ориентировки монокристаллических частиц вдоль направления магнитного поля;

4) Отжиг прессзаготовки для «фиксации» преимущественной ориентации частиц порошка и увеличения плотности образца. Отжигу подвергались прессзаготовки либо свободном состоянии, либо совместно с прессформой с зафиксированным после приложения давления пуансоном. Проведена оптимизация режимов термообработки: длительность и температура отжига. Показано, что образцы, отожженные в пресс-форме, имели более высокие магнитные свойства и плотность. Кроме того, исследовано влияние легкоплавкого сплава-добавки $CuAl_2$ на процесс спекания и магнитные свойства спеченных образцов.

В результате данной работы были подобраны оптимальные параметры получения порошковых

магнитов, таких, как режим термообработки, длительность измельчения, температура и время отжига прессзаготовок, спекание под остаточным давлением. Экспериментально установлена возможность применения методов порошковой металлургии по отношению к сплавам $Fe_2NiAl$.

**********

**ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НА МАГНИТНЫЕ ГИСТЕРЕЗИСНЫЕ СВОЙСТВА СПЕЧЕННЫХ МАГНИТОВ Sm-Fe-Co-Cu-Zr С СОДЕРЖАНИЕМ ЖЕЛЕЗА ДО 20 ВЕС %**

**Василенко Д.Ю.[1], Братушев Д.Ю.[1], Шитов А.В.[1], Подкорытов К.И.[1], Попов А.Г.[2], Колодкин Д.А.[2]**

[1]*Уральский электромеханический завод, Екатеринбург, Россия*

[2]*Институт физики металлов им. М.Н. Михеева, УрО РАН, Екатеринбург, Россия*

*vas.d.u@mail.ru*

THE INFLUENCE OF TECHNOLOGICAL PARAMETERS ON MAGNETIC HYSTERESIS PROPERTIES OF THE SINTERED Sm-Fe-Co-Cu-Zr MAGNETS WITH THE IRON CONTENT UP TO 20 WT %

Effects of grain size and time and temperature of sintering and solid solution treatment (SST) on microstructure and magnetic properties of $Sm(Co_{0.90-x}Fe_xCu_{0.07}Zr_{0.03})_{7.4}$ ($x$ = 0.24÷0.29) magnets have been investigated. The SST at 1065 °C improves the ingot homogeneity. The decrease in the average size of powder particles up to 4.3-4.6 □m results in the enhanced sinterability and density. The grain size increases with the rising SST temperature from 1150 to 1180 °C. The maximum $H_c$ is reached at the SST temperature 1060 °C ($x$=0.29). The sintered magnet $Sm(Co_{0.61}Fe_{0.29}Cu_{0.07}Zr_{0.03})_{7.4}$ has the following magnetic properties: $B_r \geq 11.5$ kG, $H_c \geq 16.0$ kOe, and $(BH)_{max} \geq 29$ MGOe.

Постоянные магниты Sm-Co-Fe-Cu-Zr обладают хорошей температурной стабильностью свойств благодаря высокой температуре Кюри $T_C$ порядка 800 °C. Такие магниты с максимальным энергетическим произведением $(BH)_{max} \geq 30$ МГсЭ могут конкурировать с магнитами (Nd,Dy)-(Fe,Co)-B при разработке электродвигателей, работающих при повышенных температурах. Увеличение содержания Fe до 20 вес. % и более в сплавах Sm-Co-Fe-Cu-Zr является одним из основных способов реализации высокого значения $(BH)_{max}$ вплоть до 35 МГсЭ [1]. Однако увеличение содержания Fe сопровождается повышением неоднородности фазового состава и микроструктуры как исходных сплавов, так и спеченных магнитов. Это связано со снижением температуры перитектических реакций формирования основных фаз сплавов $Sm_2(Co,Fe)_{17}$ и $Sm(Co,Cu)_5$, что в итоге препятствует получению однородного высокотемпературного твердого раствора при гомогенизации. Возникающая в результате последующего изотермического отжига при 800 - 850°C ячеистая структура также оказывается неоднородной и вследствие этого происходит резкое снижение коэрцитивной силы и ухудшение прямоугольности кривых размагничивания магнитов.

В настоящей работе проведено исследование влияния технологических параметров, включающее гомогенизацию исходных сплавов, оптимизацию размера частиц порошка сплавов, температуры и времени спекания и последующей гомогенизации заготовок, на структуру и магнитные свойства магнитов Sm-Co-Fe-Cu-Zr, содержащих до 20 вес% Fe, с целью повышения их коэрцитивной силы и прямоугольности кривых размагничивания.

Сплавы $Sm(Co_{0.90-x}Fe_xCu_{0.07}Zr_{0.03})_{7.4}$ ($x$ = 0.24÷0.29) выплавляли в индукционной вакуумной печи, слитки измельчали в вибрационной мельнице до среднего размера частиц $D_p$ = 3.7 - 5.1 мкм, порошки прессовали в магнитном поле и спекали в атмосфере гелия при 1190-1210°C (2-3 ч), гомогенизировали при 1150-1180°C (8ч), отжигали при 800 °C (20 ч) и затем медленно охлаждали до 400 °C. Наблюдения микроструктуры выполнены с применением сканирующего электронного микроскопа TESCAN MIRA3, оборудованного микроанализатором X-Max$^N$.

Результаты сканирующей электронной микроскопии показали, что при $x > 0.26$ значительно возрастает неоднородность фазового состава исходных сплавов $Sm(Co_{0.90-x}Fe_xCu_{0.07}Zr_{0.03})_{7.4}$ (рис.1*а*). Улучшить однородность слитков позволила гомогенизация при температуре 1065°C, 8ч. Последующее выравнивание состава достигали за счет оптимизации размера частиц порошка $D_p$ при измельчении сплава. Оптимизированное значение $D_p$ составило 4.3 - 4.7 мкм. Уменьшение $D_p$ до этого предела способствует улучшению спекания и достижению предельной плотности магнитов, однако ниже этого размера загрязнение поверхности частиц, прежде всего адсорбированным

кислородом воздуха, приводит к обратному эффекту. Зерна в спеченном магните после его гомогенизации оказываются очень мелкими, а высокая плотность границ зерен способствует развитию неоднородности ячеистой структуры по объему магнита.

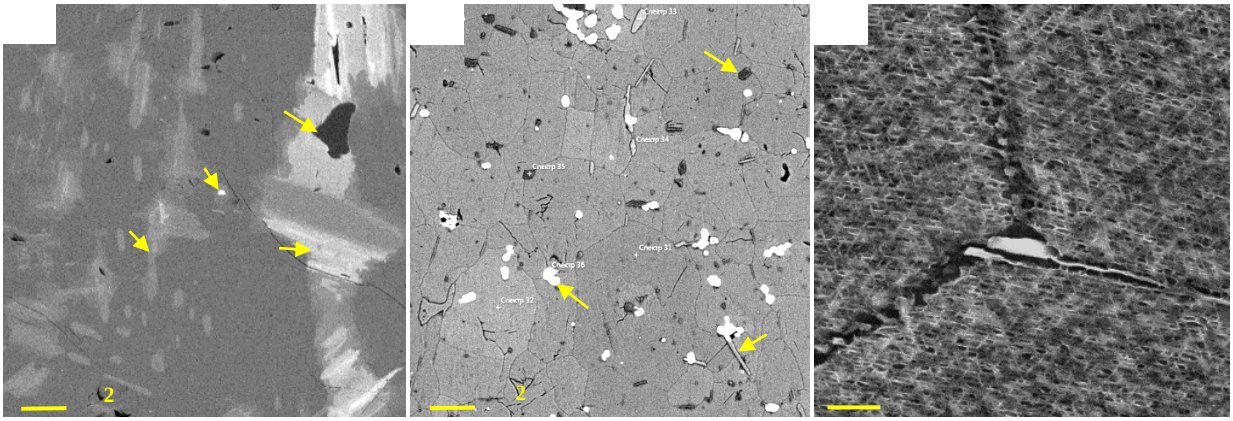
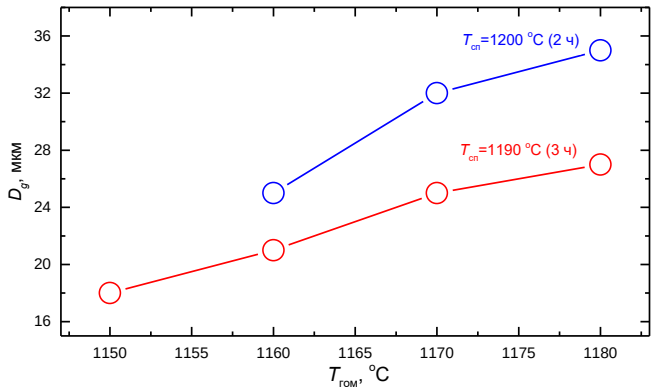
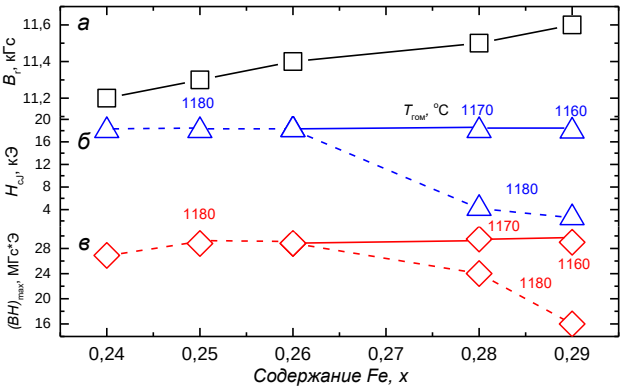


Рис. 1. Микроструктура исходного сплава $Sm(Co_{0.61}Fe_{0.29}Cu_{0.07}Zr_{0.03})_{7.4}$ (*а*), спеченного магнита из этого сплава после гомогенизации при 1160 ºС, 8ч (б) и после полного цикла термообработки (*в*). Обозначены следующие основные фазы: $Sm_2M_{17}$ – A; $SmM_7^1$ (обогащенная Cu) – B; $SmM_7^2$ (обогащенная Zr) – C; включения $Zr(Co,Fe)_3$ - D и $Sm_2O_3$ - E.

На рис. 2 показано, что с увеличением температуры гомогенизации $T_{гом}$ от 1150 до 1180 ºС наблюдается равномерный рост размера зерна $D_g$. Однако, как показывают штриховые линии на рис. 3 (*б*,*в*), традиционный режим гомогенизации при $T_{гом}$ = 1180 ºС, 8ч для магнитов с $x \leq 0.26$ неизбежно приводит к резкому падению $H_{cJ}$ и $(BH)_{max}$ магнитов с $x > 0.27$. Снижение $T_{гом}$ до 1170 и 1160 ºС для магнитов с $x$ = 0.28 и 0.29 соответственно привело к улучшению структурной однородности как химического состава зерен гомогенизированных заготовок (рис.1*б*), так и ячеистой структуры (рис.1*в*) и, как следствие, к повышению гистерезисных свойств спеченных магнитов после полного цикла обработки.




Рис/ 2. Зависимость среднего размера зерна магнита $Sm(Co_{0.61}Fe_{0.29}Cu_{0.07}Zr_{0.03})_{7.4}$ от температуры гомогенизации.




Рис/ 3. Зависимости магнитных гистерезисных свойств спеченных магнитов $Sm(Co_{0.90-x}Fe_xCu_{0.07}Zr_{0.03})_{7.4}$ от содержания Fe *x*.

Результаты исследования позволили разработать технологическую схему, позволяющую воспроизводимо изготавливать спеченные магниты $Sm(Co_{0.90-x}Fe_xCu_{0.07}Zr_{0.03})_{7.4}$ ($x$ = 0.28 ÷0.29) с $B_r \geq$ 11.5 кГс $H_c \geq$ 16 кЭ и $(BH)_{max} \geq$ 29 МГсЭ.

*Работа выполнена при поддержке проекта РФФИ-БРИКС № 17-52-80072.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. H. Machida, T. Fujiwara, R. Kamada, Y. Morimoto, M. Takezawa, AIP Advances **7**, 056223 (2017).

**********

# РАСПАД ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ТВЁРДОГО РАСТВОРА МАГНИТОТВЁРДОГО СПЛАВА 22Х15КА В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ

**Цепелев А.Б., Миляев И.М., Пименов В.Н., Юсупов В.С., Мельников В.Н., Вомпе Т.А.**
Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова
Российской академии наук, Москва, Россия
tsepeiev@mail.ru, imilyaev@mail.ru

# DECOMPOSITION OF HIGH-TEMPERATURE SOLID SOLUTION OF 22H15KA HARD MAGNETIC ALLOY IN THE PROCESS OF ELECTRON IRRADIATION

Tsepelev A.B., Milyaev I.M., Pimenov V.N., Yusupov V.S., Melnikov V.N., Vompe T.A.
Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science,
Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

It was supposed, that irradiation of high coercive force Fe-Cr-Co alloys by electrons in particular under the temperature lower 500 ºC should allow to create additional vacancies, to simplify the atomic diffusion, to provide the further α solid solution decomposition and to increase the coercive force.

To prove this suggestion, the influence of electronic irradiation on the α solid solution decomposition kinetics of the industrial hard magnetic alloy 22Х15КА has been studied.

After the electron irradiation under the temperature 350 ºC $H_{cM}$ increases with the time of irradiation (in the 20 hours irradiation period), but $H_{cM}$ increases in accordance with the different mechanism after release at every temperature and tends to the certain limit at the each temperature of the aging.

Высококоэрцитивное состояние (ВКС) в дисперсионно-твердеющих сплавах систем Fe-Ni-Al-Co-Cu и Fe-Cr-Co формируется в процессе распада высокотемпературного ОЦК α-твёрдого раствора на два ОЦК твёрдых раствора $\alpha_1+\alpha_2$, первый из которых обогащён Fe и Co и является сильномагнитным, а второй обогащён Ni и Al или Cr соответственно и слабомагнитен [1-2]. Таким образом, структура магнитотвёрдых сплавов обеих систем представляет собой в конечном счёте мелкодисперсные нанометрового размера однодоменные сильномагнитные выделения в немагнитной (слабомагнитной) матрице. Кинетику процесса формирования ВКС этих сплавов удобнее изучать в сплавах системы Fe-Cr-Co в связи с тем, что распад α-твёрдого раствора проходит в них при более низких температурах (ниже 700 ºС) и, как следствие, растянут во времени, что позволяет фиксировать особенности этого распада методом измерения магнитных свойств, точнее коэрцитивной силы. ВКС формируется только в сплавах, расположенных на диаграмме состояния внутри куполообразной области расслоения на $\alpha_1+\alpha_2$ твёрдые растворы под спинодалью, т.е. линией, на которой вторая производная свободной энергии по концентрации $\partial^2F/\partial c^2$ равна нулю. Практически, на примере FeCrCo сплавов, процесс формирования ВКС реализуется путём проведения ступенчатых термообработок (через каждые 20 ºС) или охлаждения со строго определённой скоростью после проведения первой ступенчатой термообработки, которую часто проводят в магнитном поле для получения максимальных гистерезисных свойств в заданном направлении (анизотропное состояние). Смысл проведения ступенчатых термообработок сводится к обеспечению возможности протекания процесса перераспределения компонентов между $\alpha_1$ и $\alpha_2$ фазами. Но во всех известных FeCrCo промышленных сплавах (ГОСТ 24897-81) последняя ступень термообработки (или конечная температура охлаждения сплава) не превышает 500 ºС. Этот экспериментальный факт негласно объясняется тем обстоятельством, что при более низких температурах дальнейший распад α-твёрдого раствора тормозится из-за того, что при таких низких температурах диффузионные процессы начинают протекать с крайне низкой скоростью. Поэтому вполне естественно было предположить, что облучение образцов высококоэрцитивных FeCrCo сплавов радиацией (в частности электронами) при температурах ниже 500 ºС позволит «накачать» дополнительное количество вакансий и тем самым облегчить диффузию атомов и, как следствие, обеспечить дальнейший распад α-твёрдого раствора и повысить коэрцитивную силу сплава.

С целью проверки данного предположения было предпринято исследование по изучению влияния электронного облучения на кинетику распада α-твёрдого раствора промышленного магнитотвёрдого сплава 22Х15КА (ГОСТ 24897-81).

В качестве объекта исследования были взяты серийные образцы магнитов из сплава 22Х15КА диаметром 2 мм и длиной 40 мм в двух состояниях: после полного цикла термообработки с коэрцитивной силой $H_{cM}$ = 46-47 кА/м (1 образец) и после проведения повторной термомагнитной обработки и медленного охлаждения на воздухе с $H_{cM}$ = 6-12 кА/м (2 образца). Из последних один образец подвергался облучению электронами при 350 ºС вместе с серийным магнитом, а второй отпускался последовательно при 350, 400, 450 и 500 ºС в течение до 40 часов. Измерение

коэрцитивной силы $H_{cM}$ в разомкнутой цепи проводили в коэрцитиметре, предназначенном для измерения $H_{cM}$ магнитотвёрдых материалов. Облучение электронами проводили на специальной лабораторной установке.

На рис. 1 приведены результаты облучения серийного магнита (в котором предполагается, что распад высокотемпературного α-твёрдого раствора прошёл полностью и ВКС реализовано), из которых видно, что облучение при 350 ºС практически не приводит к заметному росту $H_{cM}$ (рост ~ 1,5% после облучения в течение 20 часов), тогда как совсем другая картина наблюдается при облучении α-твёрдого раствора при этой же температуре, находящемся в состоянии распада.

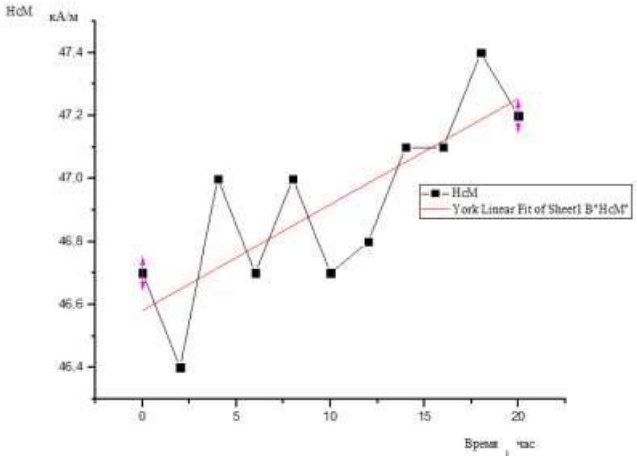



Рис. 1. Облучение электронами при 350 ºС серийного магнита из сплава 22Х15КА (прямая линия на графике – результат корректировки с учётом ошибки измерения.

Данные рис. 2 показывают, что $H_{cM}$ после облучения электронами при 350 ºС растёт пропорционально времени облучения (в пределах 20 часов облучения), тогда как после отпуска при каждой температуре растёт по совершенно другой зависимости, стремясь к определённому пределу при каждой температуре отпуска.

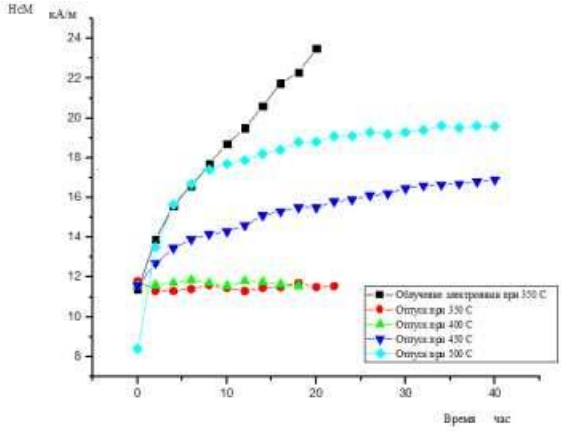



Рис. 2. Облучение электронами и отпуск образцов сплава 22Х15КА, прошедших только ТМО при 680 ºС в течение 30 минут с последующим замедленным охлаждением на воздухе.

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

*Работа выполнена в рамках государственного задания № 007-00129-18-00.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. И.М. Миляев, А.И. Миляев, В.С. Юсупов Металлы, 2009, 3, 83-86.
2. I.M. Milyaev, A.I. Milyaev and V.S. Yusupov. Russian Metallurgy (Metally), 2009, 3, 250-252.

**********

# МАГНИТНЫЕ НАНОПРОВОЛОКИ: МАТРИЧНЫЙ СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

**Загорский Д.Л.[1,2], Бедин С.А.[1,3], Фролов К.В.[1], Долуденко И.М.[1,4], Шаталов А.С.[1,4], Сульянов С.Н.[1], Жигалина О.М.[1], Артёмов В.В.[1], Ломов А.А.[5], Чуев М.А.[5], Черкасов Д.А. [1,4]**

*[1]ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва,Россия*

*[2]Институт Проблем механики им Ишлинского РАН, Москва, Россия*

*[3]Московский Педагогический государственный Университет, Москва, Россия*

*[4]МИЭМ Высшая школа экономики, Москва, Россия*

*[5]Физико-Технологический институт РАН, Москва, Россия*

*dzagorskiy@gmail.com*

MAGNETIC NANOWIRES-MARTIX SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTIES

Magnetic nanowires (NWs) of pure Fe,Co, Ni, alloys FeCo, FeNi and layered Ni/Cu were obtained by galvanic deposition into the pores of track membrabes. The process of deposition was investigated and non-linear character was found. The obtained ensembles of NWs were tested by SEM, TEM, X-ray, Magnitometry and Mössbayer spectroscopy.Element concentration in NWs is differ from concentration of electrolyte. The layer thickness and composition was determined. Different phases in alloys were found.

Получение наноразмерных материалов и изучение их свойств (часто-уникальных) представляется весьма важной задачей. К числу таких материалов относятся и одномерные – нанонити, нанопроволоки (НП). В настоящей работе массивы (ансамбли) из магнитных металлов группы железа (Fe, Co, Ni) были получены методом матричного синтеза на основе пористых матриц. Суть процесса матричного синтеза заключается в получении требуемого материала в порах заранее изготовленной матрицы из другого материала [1]. И матрица, и требуемый меатериал и способ его «внедрения» в поры – могут быть совершенно различными. В настоящей работе в качестве матриц использовались полимерные трековые мембраны (ТМ, производства ОИЯИ, г.Дубна), а металлические НП синтезировались в порах электрохимическим методом (гальванического осаждения) [2-4]. Параметры ТМ – толщина (8-15 мкм), плотность пор ($10^6$ – $10^8$ пор на кв.см.) и их диаметр (0,03- 0,5 мкм) – задавали геометрические характеристики получаемых «слепков», «реплик»; варьируя же режимы электроосаждения можно было изменять структуру получаемых НП. Отметим, что вариабильность электрохимического метода даёт возможность получать НП различных типов- как гомогенные из одного металла [6] и из нескольких металлов (т.н. сплавы) [7], так и гетерогенные – из двух ( и более) металлов, чередующихся по длине НП. Каждый из вышеупомянутых типов НП имеет свои особенности и потенциальные области применения.

В настоящей работе были получены НП как из чистых железа, кобальта и никеля, так и из их сплавов (FeCo, FeNi) . Начато получение НП из чередующихся слоёв Cu/Ni, Fe/Ni и др. Использовались растворы солей (как правило-сернокислые) соответствующих металлов. Во всех случаях **изучался процесс электроосаждения** и была показана его нелинейность (определяемая замедлением диффузии в узких поровых каналах) и особенности как в первые секунды роста (определяемый изменением поверхностного заряда), так и на последних стадиях заполнения пор. Для сплавов показано, что из состав заметно отличается от состава ростового электролита и это отличие также зависит от ростового напряжения. Кроме того, состав может несколько изменяться и по длине НП. Для слоевых НП, выращиваемых в т.н. «импульсном режиме» выбраны оптимальные условия получения – составы, добавки и ростовые напряжения, показано, что толщины слоёв из различных металлов, а также их отношение к толщинам слоёв из другого металла могут изменяться в процессе роста. Во всех вышеописанных случаях рост проводился из одного электролита, в одной ростовой ячейке. Однако показано, что при небольшом количестве чередующихся слоёв часто более удобен т.н. «двухванновый» метод- с переносом растущего образца из одного электролита в другой.

**Электронная микроскопия**. После выращивания были проведены структурные исследования полученных массивов НП: было показано, что для НП малого размера (менее 100 нм) диаметр часто больше диаметра поры, показано что разброс длин НП можно уменьшить, проводя рост при меньшем ростовом напряжении и при перемешивании раствора. Для многослойных НП удалось чётко выявить чередование слоёв разного состава, которые часто отличались и по диаметру. В ряде случаев (рост при высокой скорости, при приложении магнитного поля) удалось получать НП полые внутри.

**Рентгеноструктурный анализ** позволил определить тип решёток : ОЦК для железных НП, ГЦК для никелевых НП и ГК для кобальтовых; для сплавов сохранялась структура ОЦК вплоть до малых концентраций железа. Были оценены размеры кристаллитов – 20-50 нм (для Cu/Ni это находится в

соответствии с поученными данными ПЭМ). Рассчитанные параметры ячейки оказались несколько меньше параметров для объёмного материала. Это небольшое –в третьем знаке – различие («сжатие») может быть связано с особенностями роста металла в малых объёмах.

**Исследование магнитных свойств** проводилось путём получения петель гистерезиса: показано, что FeNi сплав обладает магнитомягкими свойствами, в то время как сплав FeCo проявляет магнитожёсткие свойства. Вместе с тем показано, что увеличение скорости роста приводит в обоих случаях к уширению петли (т.е. к усилению магнитожёстких свойств)- очевидно, за счёт уменьшения размера кристаллитов (что подтверждалось рентгеновскими данными ). FeNi сплав, выращенный в порах малого диаметра по свойствам приближался к магнитожёсткому. Изучение «ориентированных» образцов показало также, что наиболее широкая петля гистерезиса во всех случаях наблюдается в случае параллельного направления НП и внешнего поля (геометрия «out-of-plane»), при направлении поля вдоль поверхности петля становится очень узкой, а в промежуточном случае (угол $45^0$) – промежуточное значение.

**Мёссбауэровская спектроскопия** железосодержащих образцов показала, что для чистого железа полученного при низкой скорости роста спектр близок к классическому секстету (т.е. к объёмному α-железу, не имеющему выделенного направления намагниченности). В то же время, ускорение роста приводит к появлению выделенного направления намагниченности, оценить которые можно по соотношению интенсивностей линий 2 и 5 секстета. Более сложные зависимости, полученные для сплавов с кобальтом и никелем, позволяют предположить существование различных фаз в этих образцах (что также подтверждается рентгеновскими данными). Кроме того, в этих сплавах увеличение ростового напряжения также приводит к изменению соотношения интенсивностей линий, свидетельствующему о появлении намагниченности, направленной под углом к оси НП. Полученная оценка внутрикристаллических полей свидетельствует о том, что наибольшее поле- у магнитожёсткого железо-кобальтового сплава. Можно говорить о некоторой корреляции данных магнитометрии (петли гистерезиса, измерения на «макроуровне») и данными Мёссбауэровской спектроскопии («микроуровень»- поля на ядрах).

Начатое изучение слоевых структур показало также, что на их рост может влиять магнитное поле. Первые данные свидетельствуют о возможности использования таких структур, включающих в себя контакт металлов с различными магнитными свойствами, в устройствах спинтроники. Так, были проведены первые успешные опыты по генерации ТГЦ-излучения при пропускании тока высокой плотности на массивах НП, включающих по одному переходу различных металлов. Для «многослоевых» НП проведены исследования эффекта гигантского магнетосопротивления.

**Благодарности**. Работа выполнена при поддержке Федерального агентства научных организаций (соглашение № 007-ГЗ/Ч3363/26). Авторы благодарны П.Ю.Апелю (ОИЯИ, г.Дубна) за предоставление образцов трековых мембран и Овченкову Е.А. (Физфак МГУ) за измерения ГМС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

[1] C.R. Martin. Science, 1994, 266, 1961-1975.

[2] Electrodeposited Nanowires and Their Applications. Edt. N. Lupu, InTech (2010).

[3] Magnetic Nano- and Microwires: Design, Synthesis, Properties and Applications, Edt. M. Va´zquez, Woodhead Publishing, Elsevier (2015).

[4] А.А. Давыдов, В.М. Волгин. Электрохимия, 2016, 52, №9, 905-933.

[5] К.В.Фролов, Д.Л.Загорский и др. Письма в ЖЭТФ, 2014, 99, вып.10, с.656-663.

[6] К.В.Фролов, Д.Л.Загорский, И.С.Любутин, М.А.Чуев, И.В.Перунов, С.А.Бедин, А.А.Ломов, В.В.Артёмов,С.Н.Сульянов. Письма в ЖЭТФ, 2017, 105, вып.5, с.297-304.

[7] Чигарев С.Г., Вилков Е.А., Михайлов Г.М., Черных А.В.,Загорский Д.Л., Бедин С.А., Долуденко И., Шаталов А.V Всеросс. Микроволновая конф.(29 ноя – 1 дек. 2017 г.,ИРЭ, Москва), с.195-197.

**********

# СЕКЦИЯ 2
# КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ВКЛЮЧАЯ ПОЛИМЕРНЫЕ

**********

**********

# THE INVESTIGATION NANOSTRUCTURE OF POLYMER DISPERSED LIQUID CRYSTALIINE FILMS IN AN EXTERNAL DEFORMATION FIELD

**Egamov M. Kh.**
*Mining Metallurgical Institute of Tajikistan, Chkalov town, Republic of Tajikistan*
*egamov62@mail.ru*

The transmittance of a thin polymer dispersed liquid crystals (PDLC) film as a function of the degree of film extension, ε, determined as the ratio of local film length in the deformed and undeformed states for light polarized parallel ($T_{II}$) and perpendicular ($T_{\perp}$) to the stretch direction. In shown that there is a pronounced difference in the behavior of the $T_{II}(\varepsilon)$ and $T_{\perp}(\varepsilon)$ dependences for films with immersion and without immersion at $\varepsilon \geq 2$. Detailed study of freely stretched PDLC films showed the existence of numerous surface defects at the film surfaces for large ε. These defects cause intensive, predominantly forward, light scattering for both parallel and perpendicular polarizations, which strongly alters $T_{II}(\varepsilon)$ and $T_{\perp}(\varepsilon)$ dependences. On the contrary, fot the PDLC film with immersion coatings, a large extinction ratio, $T_{\perp}/T_{II}$, is observed for all values of $\varepsilon \geq 2$ because the effect of surface defects is eliminated. This fact allowed us, by increasing the initial film thickness and droplet volume fraction up to 35 mkm and 0-2 respectively, to produce a PDLC polarizer having a value of the extinction ratio more than $10^3$ and a transmittance of the perpendicular polarized component higher than 60% at a light wavelength of 633 nm.

The following assumptions are used:

1. The shapes of liquid crystal (LC) droplets in under formed PDLC film are generally ellipsoidal with axes $a_0 \geq b_0 \geq c_0$. The axes $a_0$ and $b_0$ lie in the plane of film and have random orientation.

2. All droplets are identical in initial shape (aspect ratios $l_0 = a_0/b_0$ and $l_1 = a_0/c_0$ are independent of droplet size).

3. All droplets have ideally smooth surfaces without any inclusions; polymer surface alignment effects are also neglected. In view of the assumptions made, the axes of the bipolar director configurations inside the droplets are presumed to be oriented along the major axes of the ellipsoids, because the nematic elastic energy is minimized in this position

To be able to interpret the macroscopic properties of PDLC films in terms of the processes occurring at the microscopic level, we have performed intensive microscopic studies of diluted PDLC films on stretching. These studies have revealed the following features.

In undeformed films, the droplet cavities are non-spherical so that shape in the film plane may be approximated by an ellipse with a small aspect ratio *l=1-2*, the major axes of the ellipse–like cavities being randomly distributed in the plane. The observed distortion of droplet shape seems to be a result of strain arising from the matrix polymerization process during solvent evaporation. This strain also makes the droplets oblate in the film plane, as observed from electron micrographs by other workers [1]. This, the droplet cavities in unstretched PDLC films seem capable of treatment as general ellipsoids, with their minor axes aligned perpendicular to the film plane, but a random distribution of the major axes of the ellipsoids within the plane. The nematic in the droplets adopts a bipolar configuration which usually occurs under tangential boundary conditions at the polymer walls of the droplet cavity [2]. This configuration is shown schematically in figure 1.

The axes of the bipolar configurations (the imaginary straight lines connecting two point defects in the nematic at the droplet surface) in most droplets are therewith aligned along the major axes of the ellipsoidal cavities, and thus, also lie in the film plane.

Stretching a PDLC film causes the droplet cavities within the film to form prolate ellipsoids aligned with their major axes along the stretch direction, and the bipolar axes inside the cavities are also aligned along this direction. Further stretching results in further elongation of the droplet cavities and makes them thinner. The film dimensions therewith follow the equation

$$L_x \approx \varepsilon; \quad L_y \approx \varepsilon^{-A}; \quad L_z \approx \varepsilon^{-B}; \quad A+B=1 \qquad (1)$$

Here the coordinate system XYZ has X axis parallel to the stretch direction and the Z axis normal to the film surface. Equation (1) indicates that there was no volume change in the film on stretching. Separate experiments have shown that this involves an error of less than 1%. In the centre of the films, where all optical and microscopically measurements were carried out, A and B had be values A ≈ 0-4 and B ≈ 0-6.

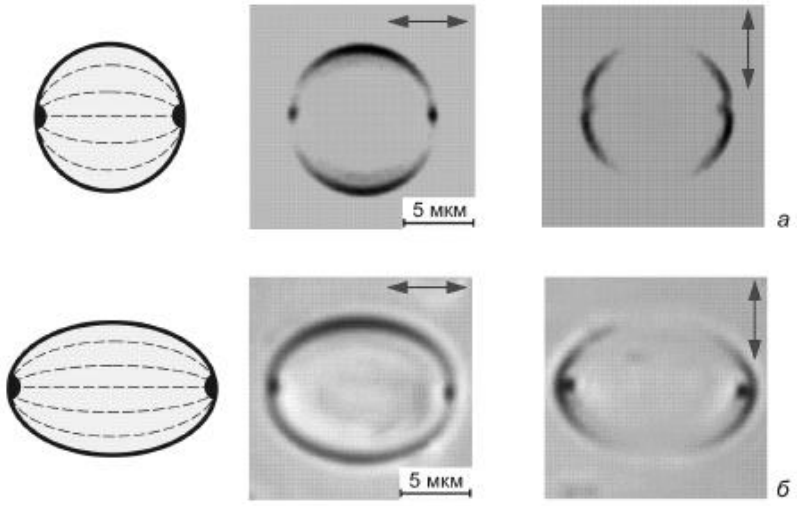



Fig. 1. Schematic representation of radial (a) and typical orientation (b) of the bipolar director configuration in a prolate (ellipsoidal) nematic droplet

At the same time, the positions of the bipolar axes in a portion of the droplets do not coincide with the major axis of ellipsoidal cavities. The numbers of these anomalous droplets decreases as ε increases, and at sufficiently high values of ε, all droplets are aligned along the stretch direction. We believe that the reason for this observed phenomenon is probably connected with the presence of surface defects at the droplet walls, which tend to trap the poles of the bipolar nematic configuration. However, this phenomenon requires a detailed study.

The formation of surface defects was observed in PDLC films with increasing ε. These defects are the open cavities on both surfaces of the film and are a result of destruction of large droplets. The number of defects increases as ε grows, and for $\varepsilon > 4$, the film surfaces are densely covered with defects. Since the cavities are large and filled with air, predominantly forward diffraction occurs from them, resulting macroscopically in strong depolarization of light transmitted through the bulk of the PDLC film.

Studio of the stretched pure polyvinyl alcohol (PVA) matrix showed that the matrix itself was clear and defect less over the whole range $1 \leq \varepsilon \leq 4$, but demonstrated a pronounced birefringence, which increases with film stretching. The growth of matrix anisotropy is caused by ordering of the polymer crystallites in the film on stretching [3]. This, the main factors determining the optical behavior of stretched PDLC films, when the adverse effect of surface defects is eliminated, can be summarized as follows:

1. Te orientation ordering of the LC droplets in the polymer matrix.
2. The change of shape and size of LC droplets, producing alterations in their scattering properties.
3. The growth of birefringence of the polymer matrix with the growth of deformation.

REFERENCES:

1. P.S Drzaic. Liquid crystal dispersions. Singapore: World Scientific, 1995. – 430 p.

2. M. Kh. Egamov, V.P. Gerasimov, M.N. Krakhalev, O.O. Prishchepa, V.Ya. Zyryanov, V.A. Loiko. J. Opt. Technol. 2014. 81, 7, 414-417.

3. M. Kawachi, O. Kogure. Jpn. J. Appl. Phys. 1977, 16, 1673–1678.

**********

## КОМПОЗИЦИОННЫЙ ВЫСОКОДЕМПФИРУЮЩИЙ МАТЕРИАЛ С МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ПЕРЕХОДНОЙ ЗОНОЙ

**Федотова Н.Л.[1], Чудаков И.Б.[1], Макушев С.Ю.[1], Сайков И.В.[2]**

*[1] Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им.И.П.Бардина, Москва, Россия;*

*[2] Институт структурной макрокинетики им. А.Г. Мержанова РАН, Черноголовка, Россия*

*fedotova.nin2014@yandex.ru*

HIGH-DAMPING COMPOSITE MATERIAL WITH MICROSTRUCTURAL TRANSITION ZONE

Fedotova N.L., Chudakov I.B., Mackushev S.Yu., Saykov I.V.

Composite metallic materials with bulk high-damping base and thick high-strength surface layer were studied in the present research. Explosion-welding technique has been used for consolidation of composites consisting from high-damping Mn-Cu alloy (as a bulk base) and high-strength structural steel (as coating layer possessing thickness from 1.2 to 1.5mm). Structure, damping and mechanical properties of obtained composites were studied. It has been shown that the new material exhibits high-damping capacity and high mechanical properties.

Повышение механических свойств актуально для любого конструкционного материала, т.к. это позволяет повысить эффективность применения данного материала за счёт уменьшения массы всей конструкции. Для сплавов высокого демпфирования такая задача также является важной. Однако одновременное сочетание в одном материале высоких демпфирующих свойств и высоких механических характеристик (включая предел текучести и модуль Юнга) трудно реализовать на практике [1]. Одним из возможных путей решения данной проблемы является создание композиционных материалов, в которых один из компонентов является высокодемпфирующим, а другой - высокопрочным. Решению этой проблемы посвящена настоящая работа.

Наиболее известными сплавами высокого демпфирования являются сплавы системы Mn–Cu с содержанием Mn от 50 до 85% (по массе) [1]. Эти материалы сочетают высокую демпфирующую способность с достаточно хорошими характеристиками прочности (предел текучести – до 450МПа, предел прочности – до 650МПа), однако модуль упругости этих сплавов сильно уступает модулю Юнга стальных материалов, что создает трудности для использования Mn-Cu сплавов на практике.

В рамках настоящей работы проведена экспериментальная верификация возможности получения слоистых высокодемпфирующих и высокопрочных композиционных материалов. Повышение механических характеристик демпфирующего сплава 60Г40Д достигалось путем нанесения армирующего слоя, выполненного из высокопрочной стали 30ХГСА. При этом наиболее актуальным был вопрос о том, в какой степени у такого биметалла сохраняются демпфирующие свойства. Наиболее простой технологией соединения разнородных материалов является сварка взрывом, с помощью которой можно получать различные твердофазные соединения. Именно эта технология была использована в настоящей работе. После сварки взрывом прочность соединения, как правило, не ниже прочности наиболее слабого металла пары. Опыты по получению двухслойных металлических материалов проводили по стандартной плоской схеме с параллельным расположением пластин. В качестве взрывчатого вещества использовали аммонит 6ЖВ. Давление соударения для пары 30ХГСА – 60Г40Д составляло 20,7 ГПа. Перед сваркой взрывом обе заготовки были закалены.

Демпфирование в сплавах Mn – Cu определяется несколькими механизмами и связано с наличием тонкой двойниковой микроструктуры [2], сформированной в процессе термоупругого мартенситного ГЦК – ГЦТ превращения. Исследования показали, что степень тетрагональности кристаллической решетки сплава 60Г40Д, подвергнутого воздействию импульса высокого давления и отпуску при Т=400°С в течении нескольких часов, значительно отличается от степени тетрагональности сплава 60Г40Д без воздействия импульса высокого давления после идентичной термообработки.

Термическая обработка при 400°С с увеличением времени выдержки приводит к плавному повышению удельной демпфирующей способности биметалла до величины $\psi = 32\%$, в то время как демпфирующая способность монолитного сплава 60Г40Д снижается уже после 4-х часов выдержки (для области низких амплитуд колебаний) и после 8 часов выдержки - для высоких.

Обнаружено, что на начальных стадиях отжига при 400°С демпфирующая способность биметалла превышает величину $\psi$ монолитного сплава, измеренную при амплитуде $\Delta l / l = 19 \times 10^{-4}$ (рисунок 1). Тот факт, что демпфирующая способность биметалла превышает демпфирующую способность сплава 60Г40Д на начальных стадиях отжига, говорит о существенном изменении структуры: об измельчении зерна, а также о росте и перераспределении дефектов кристаллической решетки.

По данным электронно-микроскопического исследования, проводившегося с использованием микрорентгеноспектрального анализа, в переходной зоне биметалла (размером ~30 мкм) после взрыва и отпуска при Т=400°С (в течение 1-3 часов) наблюдается равномерная микрокристаллическая структура с характеристическим размером структурных составляющих 0,5 – 1 мкм (рисунок 2). Исследования показали также, что размер зерна растет по мере удаления от зоны контакта.

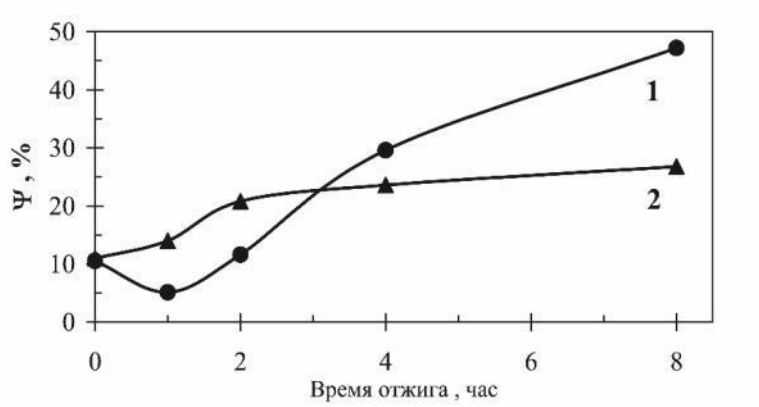



Рис. 1. Зависимость демпфирующей способности биметалла (2) и сплава 60Г40Д (1) от времени отжига.

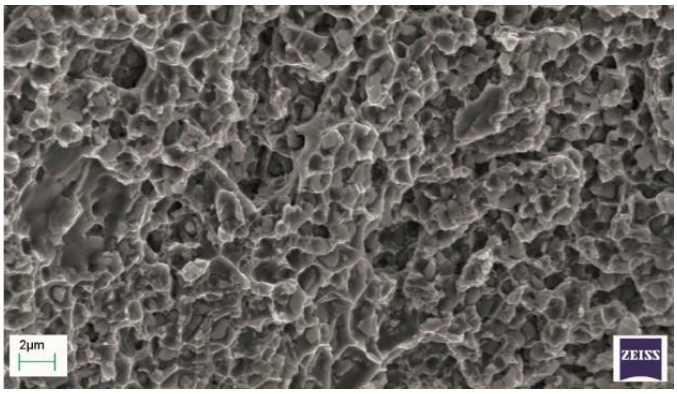



Рис. 2. Микроструктура излома в области переходной зоны биметалла после отпуска 400°Cx1час.

Наиболее вероятно, что демпфирующая способность биметалла превышает уровень ψ монолитного образца более чем в два раза вследствие создания особой микроструктуры после воздействия импульса высокого давления и отжига 400°Cx1час. Формирование этой микроструктуры сопровождается снижением уровня внутренних напряжений второго рода, что и приводит к повышению подвижности границ двойниковых микрокристаллов и к росту величины ψ.

Исследования показали, что полученные композиционные материалы характеризуются хорошей степенью адгезии на границе раздела двух слоев как после сварки взрывом, так и после серии отжигов при T=400°C, что связано с измельчением структуры переходной зоны. Это же обстоятельство позволяет придавать изделиям требуемую геометрическую форму путем штамповки. Степень адгезии исследовалась при различных температурах с использованием серии методов, во всех случаях характеристики переходного слоя оказались удовлетворительными.

Таким образом, исследование структуры, демпфирующих и механических свойств полученных композиционных материалов показало, что достигнутый комплекс свойств делает их перспективными для применения в изделиях современной техники, в том числе в машиностроении.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант РФФИ № 18-08-01506).*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

[1] Фавстов Ю.К. и др. Металловедение высокодемпфирующих сплавов. М.:Металлургия, 1980, 272с

[2] Удовенко В.А. и др. Физика металлов и металловедение, 1991, 72, 142-149.

**********

## PHOTOFUNCTIONAL MATERIALS FOR MOLECULAR ELECTRONICS BASED ON ACRIDINE SPIROPYRANS

**Glukhova Y. S., Ponyaev A. I.**

*Saint-Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Saint-Petersburg, Russia*

Dyes have long been known as substances endowing various materials with different colors, whereas

phototropic compounds, i.e., those capable of reversibly change their properties under irradiation, have come into practice relatively recently. This wonderful ability of substances to change their properties in reversible manner by the action of absorbed light is widely used in light-controlled systems. Among phototropic substances, the most interesting are organic compounds that undergo light-induced structural rearrangement and thus change their optical properties. Compounds capable of reversibly change their color by the action of absorbed light are called photochromic. Photochromic phenomena occur in organic, inorganic, complex, and biological systems, in gaseous, liquid, and solid phases, in polymeric matrices, glasses, gels, melts, and biological membranes. Photochromism forms the basis of natural photosynthesis and visual process. Photochromic transformations of dyes-photocatalysts mediate photoinduced decomposition of water to hydrogen in solar energy accumulation systems.

Photochromism implies that molecules **A** on exposure to light with a definite spectral composition are converted into state **B** whose absorption spectrum differs from that of **A**. The reverse transformation is induced by irradiation with a different spectral composition, or it occurs spontaneously (dark reaction), and molecules revert to the initial state:

$$\mathbf{A} \underset{h\nu',\ t}{\overset{h\nu}{\rightleftharpoons}} \mathbf{B}$$

Among all known photochromic compounds, valence isomerization of spiropyran derivatives has been studied best. Nevertheless, even that class of photochromic substances is not free from some significant gaps primarily related to factors determining their fatigue stability and synthesis of compounds absorbing at maximally long wavelengths.

Only three representatives of acridine spiropyrans (***1***–***3***) have been described previously as model compounds for studying the effect of heteroring nature on thermochromic properties of spiro compounds. Fithty years later, Fisher reported the results of low-temperature flash photolysis study on photochromic properties of one of these compounds (***3***). Deeper color of merocyanine isomers prompted us to examine a larger series of acridine spiropyrans (***1***–***9***).

Photochromic properties of acridine spiropyrans (***1***–***9***) were studied by flash photolysis at room temperature (table 1). For comparison, under the same conditions studied of the indoline spiropyran (***10, 11***).

To study the reactions of compounds (***1-11***) was using the light flash photolysis because of in stationary irradiation of solutions of the compounds in toluene and ethanol at room temperature, spectral changes were not observed.

The method of flash photolysis is a short-term impact on the substance powerful flash of light. Due to the high intensity of the light sources, it can be translated into an excited state practically all the molecules in the test volume. Pulsed photoexcitation of colorless spiropyrans (***1***–***9***) in polar and nonpolar solvents gave rise to short-lived merocyanine isomers **B** which absorbed in the visible region (Fig. 1).

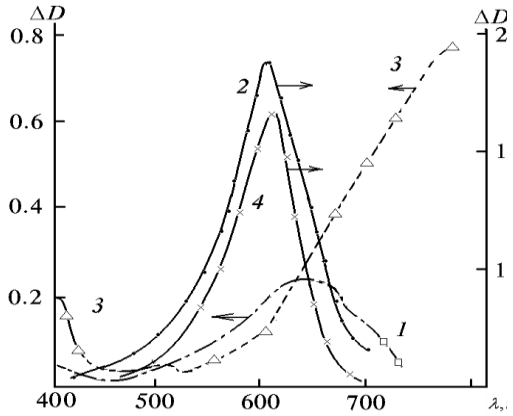
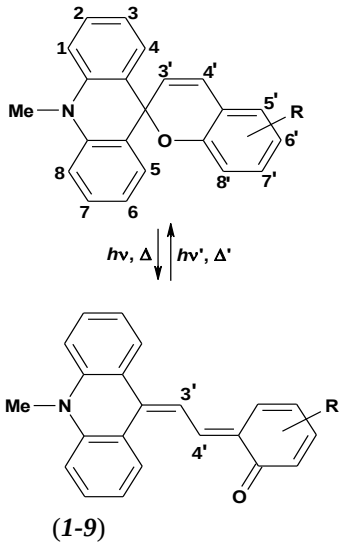



Fig. 1. Electronic absorption spectra of photoinduced forms of (**1–3**) acridine and (***4***) indoline spiropyrans in benzene at 22°C, $c_0 = 1.5 \cdot 10^{-5}$ M, $E$ = 125 J; (1) 10-methylspiro[acridine-9,2′-[2*H*]chromene] (***1***), (*2*) 10-methylspiro[acridine-9,3′-[3*H*]benzo[*f*]chromene] (***3***), (3) 10-methyl-6′-nitrospiro[acridine-9,2′-[2*H*]chromene] (***8***), (4) 1′,3′,3′-trimethyl-6-nitro-1′*H*,3′*H*-spiro[chromene-2,2′-indole] (***10***)

The absorption spectrum of the photoinduced form depended on the substituent in the chromene fragment. As might be expected, acridine merocyanines absorb at longer wavelengths than the corresponding indoline analogs (table 1). The absorption region of merocyanines generated from nitro derivatives **8** and **9** extends beyond 750 nm (Fig. 1). We failed to determine the exact positions of their absorption maxima because of limitations of the flash photolysis setup in use. Deep color is generally typical of acridine dyes belonging to different classes. For example, the absorption maximum of 9-(*p*-dimethylaminostyryl)acridinium in alcohol is located at λ 614 nm, and acridine monomethine cyanine

dye absorbs at $\lambda_{max}$ 671 nm.

Table 1. Spectral and kinetic parameters of photoinduced forms of acridine spiropyrans in toluene (20°C, $c_0 = 1.5 \cdot 10^{-5}$ M, E = 125 J, d = 20 cm)




(***1-9***)

| ***Comp.*** | **R** | **$\lambda_{макс}$, nm (D)[a]** | **$k_t$, $s^{-1}$** |
|---|---|---|---|
| ***1*** | H | 470 (0.03), 620 (0.29) | 220 |
| ***2*** | 8'-$OCH_3$ | 530 (0.07), 620 (0.10) | 360 |
| ***3*** | 5',6'-benzo | 585 (1.15) | 1400 |
| ***4*** | 6'-$OCH_3$ | 610 (0.37) | 570 |
| ***5*** | 6'-Br | 660 (0.05), 700 (0.07) | 74 |
| ***6*** | 6',8'-$Br_2$ | 550 (0.008), 725 (0.02) | 17 |
| ***7*** | 6'-Cl-8'-$OCH_3$ | 655 (0.14) | 320 |
| ***8*** | 6'-$NO_2$ | >750 (1.2)[a] | 45 |
| ***9*** | 6'-$NO_2$-8'-$OCH_3$ | >750 (1.3)[a] | 50 |
| ***10*** | Ind. 6'-$NO_2$[б] | 595 (1.90) | 0.062 |
| ***11*** | Ind. 5',6'-benzo[б] | 550 (0.15) | 22 |

[a] - D is the optical density at the absorption maximum (λ 750 nm for compounds ***8*** and ***9***).; [б] - Indoline heteroring

The structure–property relations in the spiropyran series were extensively studied using both experimental and theoretical methods. The nature of the heteroring affects the relative stability of the Spirocyclic and merocyanine forms and spectral–kinetic parameters of photoinduced forms. The stability of merocyanine isomer and its spectral parameters are determined by the degree of planarity of the chromophore conjugation chain, intramolecular hydrogen bonding, and evenness of π-bond orders.

The decay of the colored form of all the examined spiropyrans in nonpolar (benzene, toluene) and polar (ethanol) solvents follows first-order kinetics. Electron-withdrawing substituents stabilize the open isomer, thus slowing down the ring closure. By contrast, electron-donating groups shorten the lifetime of the colored form, which is consistent with the generally observed substituent effects on the rate of bleaching of spiropyrans of other classes [51]. Table 1 also contains photochromic parameters of model 1′,3′,3′-trimethyl-6-nitro-1′*H*,3′*H*-spiro[chromene-2,2′-indole] (***10***) determined under analogous conditions. It is seen that the bleaching rate constant of (***10***) is lower by three orders of magnitude than that found for nitro-substituted acridine spiropyran (***8***). This difference may be rationalized by change of the heteroring nature and steric hindrances intrinsic to acridine spiropyrans due to hydrogen atoms in positions *1* and *8*. The merocyanine form of acridine–benzochromene derivative **(3)** turned colorless at a rate exceeding the rate of decoloration of its indoline analog **(11)** by two orders of magnitude. Thus acridine spiropyrans are characterized by deeper color and faster decoloration of their merocyanine isomers as compared to extensively studied indoline analogs.

The study was supported by the Russian Ministry of Education and Science (№ 4.4697.2017/6.7) and Russian Foundation for Basic Research (Project № 16-08-01299).

**********

## OLEFIN-POLYMETHYLSILOXANE MEMBRANE COMPOSITION FOR OXYGENATES REMOVAL FROM WASTEWATER BY PERVAPORATION

**Grushevenko E.A., Khyazeva A.A., Podtynnikov I.A., Sharova O.A., Borisov I.L.**

[1] *A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis Russian Academy of Science, Moscow, Russia*

evgrushevenko@ips.ac.ru

Oxygenates are pollutants in the wastewater of oil refining and petrochemical industries. Existing

methods of wastewater treatment, such as bio-purification, do not release oxygenates as a product of high added value, but are utilized by microorganisms, which is not feasible from the ecological and economic point of view [1]. Pervaporation is one of the most promising methods for the isolation of oxygen-containing organic compounds from aqueous media [2]. Pervaporation is the process of evaporation through a membrane, i.e. the liquid separable mixture is brought into contact with one side of the non-porous membrane selective for the target components, and on the reverse side of the membrane the product enriched in the target component of the separated mixture is removed as a vapor.

The selectivity of the pervaporation release of oxygenates from water is determined by the separating properties of the membrane. At present, in the industry for the separation of oxygen-containing organic substances from aqueous media, the use of silicone rubber based priming membranes (predominantly based on polydimethylsiloxane (PDMS)) [3]. Membranes based on PDMS do not provide a sufficiently high selectivity to make the first-division separation competitive compared to conventional distillation of liquids [1]. Thus, an important task for the initial separation of oxygenates from water is the creation of membrane materials based on olefin and polymethylsiloxane compositions with enhanced pervaporation separation efficiency. In this connection, the goals of this work are to obtain a membrane material based on the composition of polymethylsiloxane and olefin and to study its pervaporation characteristics in the process of separation of oxygenates from aqueous media using the example of binary water-alcohol mixtures.

To isolate oxygenates from water drains by the method of pervaporation, a membrane material based on the composition 1-hexene and polymethylsiloxane (C6) was first obtained and studied. Synthesis of the composite membrane material was carried out by a hydrosilylation reaction between polymethylhydrosiloxane, 1-hexene and 1,7 octadiene. The synthesized composite membrane material was characterized by IR-Fourier spectroscopy and its sorption properties with respect to ethanol n-propanol and n-butanol were studied. It was found that an increase in the affinity of the membrane composition to alcohols with an increase in their molecular weight. For the first time, the properties of the composition C6 have been studied for the first time and the separating characteristics of the composition have been compared with the commercial high-permeable membrane polymer polydimethylsiloxane (PDMS) and the polymer-siloxane-1-octene (polyoctylmethylsiloxane) composition for the separation of n-butanol, n-propanol and ethanol from dilute aqueous solutions by vacuum pervaporation. As a criterion for the effectiveness of the membrane material, the following quantity is proposed, which can be called the material efficiency index (IME):

$$IME=P(\alpha-1)$$

This value takes into account both the permeability of the material and its selectivity. Of the materials studied, C6 has the highest separation efficiency for propanol and butanol in comparison with PDMS and C8. Thus, C6 is a promising membrane material based on the olefin-polymethylsiloxane composition for the process of pervaporation separation of water-butanol mixtures and water-propanol mixtures.

*This work was performed at the TIPS RAS and supported by the Russian Science Foundation, project no. 17-79-20296.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. I.L.Borisov, N.V.Ushakov, V.V.Volkov, E.Sh.Finkel'shtein. Petr. Chem., 2016, 56, №9 798–804.

2. T.C. Ezeji, N. Qureshi, H.P. Blaschek. Chem. Rec, 2004, 4, 305-314.

3. I.L. Borisov, G.S. Golubev, V.P. Vasilevsky, A.V. Volkov, V.V. Volkov. J. Membr. Sci, 2017 523 291-300.

**********

## ПОРОШКИ-ПРЕКУРСОРЫ ДЛЯ ПРОЗРАЧНОЙ КЕРАМИКИ

**Колмаков А.Г., Опарина И.Б., Севостьянов М.А.**

*ИМЕТ РАН им. А.А. Байкова, Москва, Россия,*

*ibo@imet.ac.ru*

POWDER-PRECURSORS FOR TRANSPARENT CERAMICS

Kolmakov A., Oparina I., Sevostjanov M.

Для синтеза прозрачной керамики требуются порошки со строго определенными свойствами: высокодисперсные с однородными частицами размером 10 - 100 нм с минимальной степенью агломерации. Использование нанопорошков повышает плотность и снижает пористость керамики. Для уплотнения прозрачной керамики и удаления пористости и улучшении спекания при производстве вводят добавки. Добавка должна полностью растворяться в основной фазе, образуя

твердый раствор с основным оксидом. Равномерное распределение примесей редкоземельных элементов – одно из основных условий получения качественной оптической керамики. К наиболее распространенным добавкам относятся окислы иттрия, европия, галлия и магния, двуокиси циркония, окиси бериллия, двуокиси титана и других соединений.

Синтез порошка прекурсора – определяющий этап в достижении теоретической плотности и высокой прозрачности поликристаллической керамики. Для получения порошков с особыми свойствами применяются различные методики.

Химическое осаждение смеси гидрооксикарбонатов применяется при получении граната, оксидов с кубической решеткой: $Y_2O_3$, $YGdO_3$, $Sc_2O_3$, $Lu_2O_3$.

Методом ультразвукового пиролиза получают наноструктурированные порошки $Al_2O_3$ сферической формы без образования трудно разрушаемых агломератов [1], оксинитрид алюминия [2] и порошки алюмоиттриевого граната для лазерной поликристаллической керамики [3].

Метод цитратного геля преимущественно применяется при получении алюмоиттриевого граната. Фаза граната начинает образовываться при температуре 800 $^0$C [4]. Начиная с 1000 $^0$C, фиксируется ее 100 % содержание. При изотермическом отжиге в течение 6 часов при 900 $^0$C фаза граната становится совершенной и единственной.

Метод лазерного испарения и конденсации позволяет получать слабо агломерированные порошки твердых растворов с узким спектром распределения частиц по размерам [5].

Золь-гель методом получают кристаллические фазы сложного состава при относительно низких температурах. При выборе золь-гель метода следует учитывать тот факт, что конечный продукт получается сильно агломерированным [6].

В любом из возможных вариантов синтеза порошка-прекурсора важен этап измельчения исходных компонентов, которые смешиваются в стехиометрическом соотношении. К ним добавляется растворитель, это может быть этиловый, метиловый, либо какой-либо другой и катализатор спекания, например, тетраэтоксисилан (ТЭОС). Смесь измельчается в шаровой мельнице из высокопрочных материалов, например, корунда. К шарам мельницы также предъявляются высокие требования, в частности, они должны быть изготовлены из определенного материала, установленной формы и размера.

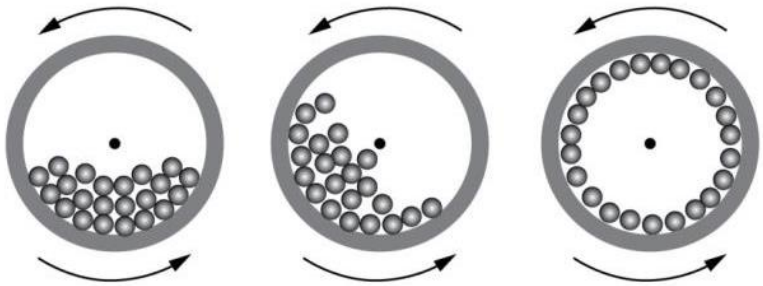


Рис.1. Распределение частиц порошка в шаровой мельнице при разных скоростях вращения

Размол - достаточно длительный процесс и может составлять 10-20 и больше часов. Это не простое механическое дробление компонентов, в процессе происходит измельчение каждой фазы, перемешивание и агломерирование. Не только материал мельницы, но и скорость вращения барабана имеет значение. Так, при низких скоростях вращения измельчение происходит за счет силы трения, при средних – вещество дробится и за счет ударов шаров, и за счет трения. При высоких скоростях может происходить равномерное распределение вещества на стенках барабана и измельчения фактически не произойдет (рис.1).

В работе [7] проведено наблюдение за поэтапным превращением шихты. Частицы порошка измельчаются под ударами шаров, слипаются, образуя агломераты. Результатом теплового воздействия при ударах становится диффузия смешивающихся частиц. Постепенно формируются структуры с чередующимися компонентами. При длительном размоле увеличивается деформация кристаллической структуры, возрастает реакционная способность и спекаемость порошков. Метастабильное состояние частиц после длительного размола способствует их химическому взаимодействию в условиях спекания при высоких температурах [8].

Для достижения высокой прозрачности керамики ALON смесь прекурсоров $Al_2O_3$ и AlN измельчали в шаровой мельнице в течение 48 часов [9]. В работе [10] приведены результаты влияния

времени обработки в шаровой мельнице на морфологию порошка и плотность спеченной керамики ALON. Средний размер частиц порошка после размола в течение 12 и 24 часов уменьшился соответственно с 3,36 до 1,38 мкм. Первая партия керамики имела нерегулярную морфологию и пористость, вторая - после 24 часов характеризуется более высокой плотностью, отсутствием пор и высокой прозрачностью.

Размол частиц граната после прокаливания и последующего размола в шаровой мельнице в течение 20 мин уменьшил средний размер частиц с 15 до 1,4 мкм, в течение двух часов - до 0,55 мкм [4].

*Исследование проведено при финансовой поддержке фонда РФФИ, грант №16-08-00815.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Колмаков А.Г., Антипов В.И., Цветков Ю.В., Самохин А.В., Щербаков А.В., Просвирнин Д.В., Алексеев Н.В., Аникин В.Н., Вепринцев К.В., Баранов Е.Е., Куфтырев Р.Ю., Виноградов Л.В., Лещинская К.В. Оценка возможных подходов к синтезу оксинитрида алюминия // Интергал, 2014. №2,3 (75-76). С.18-21

2. Антипов В.И., Баранов Е.Е., Галахов А.В., Виноградов Л.В., Колмаков А.Г., Просвирнин Д.В., Клименко С.А., Ильющенко А.Ф., Хейфец М.Л. Жидкофазный синтез порошка оксинитрида алюминия с использованием органических соединений // Сб. науч. Порошковая металлургия (Беларусь), 2014. Вып. 37. С.89-92

3. Галахов А. В., Виноградов Л. В., Антипов В. И., Колмаков А. Г., Баранов Е. Е., Лазарев Э. М., Гордеев А. С., Аладьев Н. А., Мухина Ю. Э. Наноструктурированные аэрозольные порошки алюмоиттриевого граната для лазерной поликристаллической керамики // Перспективные материалы, 2009. №3. С.33-37

4. Chung B., Park J., Sim S. Synthesis of yttrium aluminum garnet powder by a citrate gel method // Journal of Ceramic Processing Research. 2003. V. 4. P. 145–150

5. Иванов М.Г., Копылов Ю.Л., Кравченко В.Б., Лопухин К.В., Шемет В.В. Лазерная керамика ИАГ и $Y_2O_3$ из неагломерированных наноразмерных порошков. // Неорганические материалы, 2014, т.50, №9, С.1028-1036

6. Li J., Ikegami T., Lee J., Mori T., Yajima Y. Co-precipitation synthesis and sintering of yttrium aluminum garnet (YAG) powders: the effect of precipitant // Journal of the European Ceramic Society. 2000.V. 20. P. 2395–2405

7. Ikesue A., Aung Y.L., Yoda T., Nakayama S., Kamimura T. Fabrication and laser performance of polycrystal and single crystal Nd:YAG by advanced ceramic processing // Optical Materials. 2007. V. 29. P. 1289–1294

8. Huang H., Gong H., Tang D., Tan O.K. Synthesis and characterization of yttrium aluminum garnet by high-energy ball milling // Optical Materials. 2009.V. 31. P. 716–719

9. Kim Y.W., Oh Y.W., Yoon S.Y., Stevens R., Park H.C.. Thermal diffusivity of reaction-sintered AlON/$Al_2O_3$ particulate composites // Ceramics International. 2008. (34) P.1849–1855

**********

## НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ СОЛЕЙ ПОЛИАМИДОКИСЛОТ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОВОЛОКОН МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ

**Мягкова Л.А., Светличный В.М., Ваганов Г.В., Елоховский В.Ю., Матреничев В.В., Иванькова Е.М., Юдин В.Е.**

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки*
*Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия*
mila_myagkova@mail.ru

## NANOCOMPOSITES BASED ON WATER-SOLUBLE SALTS OF POLYAMICACIDS FOR OBTAINING NANOFIBERS BY ELECTROSPINNING

Myagkova L.A., Svetlichnyi V.M., Vaganov G.V., Elokhovskii V.Yu, Matrenichev V.V., Ivan'kova E.M.,Yudin V.E.

Composite nanofibres were obtained on the basis of water-soluble salts of polyamic acids by the method of electrospinning

Осуществлен синтез трех различных водорастворимых ( триэтиламинной, аммонийной и натриевой) солей полиамидокислот на основе диангидрида пиромеллитовой кислоты и 4,4′-

оксидианилина. Строение солей подтверждено методами ИК- и ЯМР-спектроскопии.

Проведено изучение реологического поведения получаемых 5-8% водных растворов, их вязкости, стабильности во времени, электропроводности и поверхностного натяжения.

Методом электроформования проведена оценка волокнообразующих свойств синтезированных полимеров в зависимости от молекулярной массы и концентрации раствора, установлены оптимальные составы водных растворов. Эти растворы были использованы для отработки условий получения полимерных нанокомпозитов, содержащих одностенные углеродные нанотрубки и силикатные наночастицы. Показано влияние химической структуры солей полиамидокислот, типа и количества наночастиц на вязкость и поверхностное натяжение растворов нанокомпозитов. Структура и морфология нанокомпозитных нановолокон, получаемых в ходе электроформования и последующего отверждения, исследованы с помощью оптической, электронной сканирующей (СЭМ) и атомносиловой (АСМ) микроскопии.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-03-00568-а*

**********

## ИЗУЧЕНИЕ БИОДЕГРАДАЦИИ ПОЛИМЕРНОГО ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

**Насакина Е.О., Сударчикова М.А., Баскакова М.И., Федюк И.М., Беспамятнова А., Борисов Н.И., Данилова Е.А., Колмакова А.А., Якубов А.Д., *Баикин А.С.,* Севостьянов М.А., Колмаков А.Г.**

*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук*

nacakina@mail.ru

STUDYING OF THE POLYMERIC SURFACE LAYER BIODEGRADATION OF COMPOSITE MATERIAL OF MEDICAL APPOINTMENT

Хорошим примером биомеханически совместимых с живым организмом материалов показали себя титановые сплавы памяти формы (СПФ), проявляющие подобие живым тканям [1-4]. Наиболее распространенным из них является никелид титана, но в состав этого материала в значительной степени входит токсичный никель, способный влиять на окружающие ткани прямо с поверхности имплантата или выделяться в агрессивные физиологические среды в результате коррозии, что ведет одновременно к разрушению изделия и поражению организма [5 -6].

В качестве альтернативы при создании медицинских имплантатов должен выступать материал с высокой коррозионной стойкостью и биосовместимостью, проявляющий схожий уровень сверхэластичности и формоизменения. Наиболее близки и интересны сейчас безникелевые сплавы, так же содержащие титан в качестве основоформирующего элемента и такие металлы как тантал, ниобий, цирконий… Эти материалы активно разрабатываются и изучаются.

Одновременно представляют интерес работы по формированию на базе СПФ функциональных композиционных материалов, в частности с поверхностными полимерными слоями – стабильными в виде сплошной оболочки для полых сетчатых малоинвазивных имплантатов, предотвращающей прорастание тканей, и биодеградирующими для локальной доставки необходимых лекарственных веществ в течение заданного промежутка времени [7-9].

***Целью*** данной работы было исследование закономерностей биодеградации полимерной поверхности слоистых композиционных материалов с основой *из TiNbTaZr* в нейтральных средах, моделирующих физиологические.

Создание одномерных композитов проводилось путем формирования поверхностных слоев из одного материала на подложке (основе) из другого. В качестве материала поверхностного слоя биосовместимых композитов использовался полилактид и поли-D,L-лактид-ко-гликолид различной молекулярной массы. В качестве растворителя применяли хлороформ. Перед испытаниями образцы тщательно высушивали от его следов и взвешивали. Испытания на биодергадацию проводили в фосфатном буфере с pH 7.4 и 0.9 мас% растворе хлорида натрия, выдерживая образец в течение определенного времени, вынимая, высушивая и взвешивая. Определяли потерю массы.

Морфологию и послойный элементный состав (в т.ч с использованием поперечных шлифов) поверхности материалов до и после испытаний исследовали на растровом электронном микроскопе (РЭМ) TESCAN VEGA II SBU, снабженном приставкой для энергодисперсионного анализа INCA Energy.

Отмечена стабильная равномерная по объему материала биодеградация полимеров. Как и

предполагалось, введение в состав гликолида повышает растворимость.

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

*СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:*

1. *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*
2. *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.*
3. Заболотный В.Т., Колмаков А.Г., Севостьянов М.А., Насакина Е.О. Совершенствование медицинских изделий для эндоваскулярных операций. // Интеграл, 2013. - № 4 (72). - С. 42-45.
4. 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
5. Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Гончаренко Б.А., Леонова Ю.О., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Методы исследования и повышения коррозионной стойкости медицинского сплава с эффектом памяти формы NiTi . Способы изменения коррозионной стойкости нитинола // Перспективные материалы, 2014. - №9. - С. 19–33.
6. Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Гончаренко Б.А., Леонова Ю.О., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Методы исследования и повышения коррозионной стойкости медицинского сплава с эффектом памяти формы NiTi. Исследование коррозионной стойкости и биосовместимости нитинола // Перспективные материалы. 2014. № 7. С. 37–49.
7. М. А. Севостьянов, А. Ю. Федотов, Е. О. Насакина, А. Ю. Тетерина, А. С. Баикин, К. В. Сергиенко, А. Г. Колмаков, В. С. Комлев, В. Е. Иванов, О. Э. Карп, С. В. Гудков, С. М. Баринов К.А. Кинетика высвобождения антибиотиков из биодеградируемых биополимерных мембран на основе хитозана // Доклады Академии наук, 2015, том 465, № 2, с. 194-197
8. 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.
9. Севостьянов М.А., Федотов А.Ю., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т., Баринов С.М., Гончаренко Б.А., Комлев В.С., Баикин А.С., Сергиенко К.В., Тетерина А.Ю., Насакина Е.О., Леонова Ю.О., Леонов А.В. Механические свойства композиционного материала «наноструктурный нитинол — хитозан» // Материаловедение, 2014. - № 3. - С. 34 – 37

**********

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ИЗНОС ПРОТЕКТОРНОЙ РЕЗИНЫ

**Морозов А.В.[1], Цуканов И.Ю.[1], Мезрин А.М.[1], Миньков К.Н.[2]**

[1]*Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского Российской академии наук, Москва, Россия*
[2]*Всероссийский научно-исследовательский институт оптико-физических измерений, Москва, Россия*
morozovalexei@mail.ru

STUDY OF THE INFLUENCE OF TEMPERATURE ON THE WEAR OF THE TREAD RUBBER

The paper is aimed at the study of the influence of two different temperatures (-20 and +50 °C) on wear resistance of the tread rubber at the dry sliding friction conditions. In this study the one type of rough counterbody was used. Wear resistance of rubber was estimated at constant pressure (0.7 MPa) and velocity (20 mm/s) on the sliding distance equal to 3.5 m.

Исследования, связанные с задачами управления трением и минимизации износа протекторных эластомеров, работающих в условиях фрикционного взаимодействия, являются актуальными при изготовлении новых резин в современном шинном производстве. При этом совершенствование шин осложняются определенными требованиями к их эксплуатационным свойствам, а именно: шины с низким сопротивлением качению (для экономии топлива), шины с пониженным уровнем шума, шины с увеличенным ресурсом; при этом для изготовления шин необходимо применять экологически безопасные материалы. Для решения этих задач требуется проведение экспериментальных исследований не только фрикционных, но и износостойких свойств разрабатываемых протекторных

резин. Отметим, что температура оказывает значительное влияние на износ резины.

*Эксперимент.* Исследования износостойкости резины, использующейся в протекторе грузовых шин, было проведено на трибометре со схемой контакта резиновое кольцо - диск. В качестве контртела была использована наждачная бумага с заданной степенью зернистости. Все эксперименты на износ были проведены в равных условиях, а измерение износа было выполнено на этапе с установившимся режимом трения. При этом в опытах линейная скорость скольжения составляла 20 мм/с, а нормальное давление 0.7 МПа. Испытания были проведены при двух температурах: -20 и +50 °С. Износ измерялся методом взвешивания резиновых образов до и после испытаний на износ.

*Характеристики шероховатости поверхности резины после испытаний*. Микрогеометрия поверхности резины была измерена на оптическом конфокальном профилометре DCM3D фирмы Leica (Германия) при увеличении 5х. Топографии поверхностей после испытаний при различных температурах представлены на рис. 1. Шероховатость поверхности резин оценивалась параметрическим и статистическим способами. Параметрическая оценка показала, что поверхность, подвергшаяся износу при +50 °С имеет большие параметры *R*a и *W*a (шероховатость и волнистость соответственно), чем поверхность образца, испытанного при -20 °С. Статистическая оценка показала, что поверхности обоих образцов имеют гауссовское распределение высот неровностей, а оценка спектральной плотности мощности показала, что поверхности имеют фрактальную структуру с приблизительно одинаковой фрактальной размерностью $D$ = 2.8 ... 2.9.

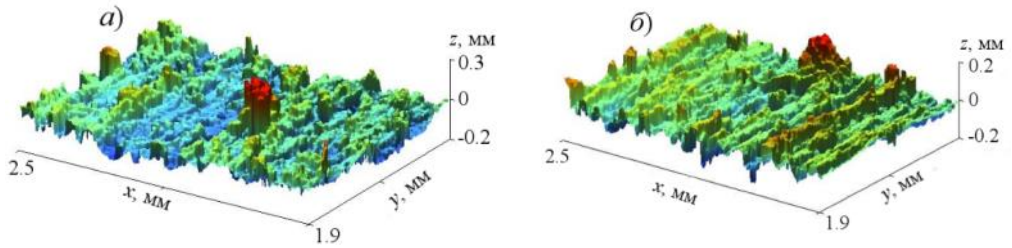



Рис. 1. Топография поверхности резины после испытаний на износ при $T$ = 50 °С (а) и $T$ = -20 °С (б).

*Результаты*. Было получено, что средняя интенсивность износа резины, рассчитанная на основе измерений потери веса $\Delta m$ из 3-х опытов, составляет $3\cdot10^{-5}$ ($\Delta m = 0.11$ г) и $14\cdot10^{-5}$ ($\Delta m = 0.48$ г) при температуре равной 50 и -20 °С, соответственно. Оценка микрогеометрии поверхностей показала, что повышенный износ, наблюдаемый при высокой температуре, приводит к росту высотных параметров неровностей, однако в целом не меняет геометрическую структуру поверхности, что может свидетельствовать о сохранении механизма износа при изменении температуры.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 14-29-00198-П.*

**********

## ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ РЕШЕНИЕ НАПРАВЛЕННОЕ ДЛЯ СОХРАНЕНИЯ КАЧЕСТВА НЕФТЕПРОДУКТОВ ПРИ СМЕШИВАНИИ НА РЕЗЕРВУАРАХ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНОГО МАТЕРИАЛА.

**Султанбеков Р.Р., Назарова М.Н.**

*Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия*

RadelSultanbekov@mail.ru

TECHNOLOGICAL SOLUTION DIRECTED FOR PRESERVATION OF PETROLEUM PRODUCTS QUALITY AT MIXING ON TANKS BASED ON POLYMER MATERIAL.

На объектах для хранения нефтепродуктов, зачастую происходит смешивания различных видов нефтепродуктов ввиду разных обстоятельств. Технологический процесс непрерывен и энергоресурсы должны поступать постоянно, поэтому чтобы избежать простоя зачастую в резервуары имеющие остатки, сливают новый продукт, так как свободных емкостей нет. Еще хотелось бы отметить, что в некоторых случаях, смешивание топлив происходит преднамеренно для получения другой марки нефтепродукта. Например, для судовых и котельных топлив более вязкий мазут М-100 (Топочный мазут) смешивают в определенной пропорции с маловязким продуктом ТПБ (Топливо печное бытовое), так как один из основных параметров различия видов мазутов - это вязкость, от которой во многом зависит процесс сгорания топлива [1].

В последние годы, в мире установилась тенденция более глубокой переработки нефти, а именно

использование остаточных продуктов крекинг-процессов. Однако вместе с углублением переработки качество топлива снижается из-за увеличения доли асфальто-смолистых продуктов в составе тяжелых топлив [2].

Все более актуальным становиться вопрос о стабильности и совместимости топлив. Так как при смешивании разных видов топлив есть риск выпадения общего осадка. Общий осадок – это показатель качества, характеризующий сумму нерастворимых в парафиновом растворителе органических веществ, которые отделяются от образца при его фильтровании. Смеси топлив являются несовместимыми, если при их смешивании происходит выпадение осадков.

Высокий показатель общего осадка в нефтепродуктах негативно влияет на работу двигателей и топливной системы, способствует их износу и нарушению работы, а также приводит к засорению фильтров и сепараторов [3]. Допустимое содержание общего осадка регламентируются стандартами, в России это ГОСТ Р 50837.6-95, который соответствует международным стандартам ASTM D4870-IP 375, IP 390 и ISO 10307.

Были проведены опыты определения общего осадка с различными видами топлив и с разным соотношением смешивания по представленному методу.Также в ходе исследований проводились испытания определения вязкости, плотности и содержания воды в нефтепродуктах. По результатам опытов определено, что при смешивании разных видов нефтепродуктов, даже одного вида, возможна несовместимость и выпадение общего осадка с превышением норм.

Поэтому крайне актуальным становится вопрос о разработке технологического решения для резервуаров, целью которой является снижение потери качества из-за несовместимости нефтепродуктов. Идея технологического решения основывается на использовании полимера, а именно пленки этилена тетрафторэтилена (ЭТФЭ). Основные преимущества ЭТФЭ – это легкость, прочность, широкий температурный диапазон использования от - 200°С до + 200°С, высокая устойчивость к большинству химикатов и растворителей, а также её долговечность.

Благодаря данному сополимеру тетрафторэтилена и этилена становится возможным создание так называемого «разделителя» на резервуарах, которая разделяет два вида несовместимых нефтепродуктов в одном резервуаре, за счет специальной конструкции, которая обтянута пленкой ЭТФЭ. Тем самым достигается разделение двух несовместимых видов нефтепродуктов и сохранение качества каждого из них, и становится возможным использования всего объема резервуарного парка предприятия без потери качества хранимых нефтепродуктов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. С. Р. Сергиенко, Б. А. Таимова, Е. И. Талалаев. Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти: смолы и асфальтены - Москва: Наука, 1979.
2. С.В. Гаврилов. Технология использования воды, топлива, смазки, КамчатГТУ, 2003.
3. Т.Н. Митусова, Н.П. Аверина, И.А. Пугач. Оценка стабильности и совместимости остаточных топлив. Мир нефтепродуктов №1, 2005, 33-35.

**********

## ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕН-АЛЮМИНИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ВЗРЫВНЫМ ПРЕССОВАНИЕМ

**Адаменко Н. А., Казуров А. В., Савин Д. В., Агафонова Г. В.**
Волгоградский государственный технический университет
mv-pol@vstu.ru

THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF POLYTETRAFLUOROETHYLENE-ALUMINUM COMPOSITE PRODUCED BY EXPLOSIVE PRESSING.

При изготовлении деталей узлов трения перспективно использовать политетрафторэтилен (ПТФЭ)[1], который обладает уникально низким коэффициентом трения, высокой химической и термической стойкостью[2]. Для повышения прочностных свойств и износостойкости в ПТФЭ вводят различные наполнители[3, 4]. При изготовлении авиационных триботехнических узлов перспективно наполнение ПТФЭ легким алюминием, обладающим высокой теплопроводностью, что способствует отводу тепла из зоны трения. Для создания прочного адгезионного взаимодействия между ПТФЭ и наполнителем актуально применение взрывного прессования и спекания в замкнутом состоянии, что позволяет повысить адгезионную прочность между ПТФЭ и алюминием, что улучшает

эксплуатационные свойства композитов[5].

Целью работы являлось изучение влияния взрывного прессования на теплопроводность и тепловое расширение ПТФЭ-алюминиевых композитов. Композиты получали статическим (СП) или взрывным (ВП) прессованием с последующим спеканием порошковых смесей ПТФЭ и алюминия. Содержание алюминия составляло 10 и 30 % об. Объемные пропорции в порошковых смесях обеспечивали смешиванием навесок заданной массы, взвешенных на лабораторных электронных весах *OHAUS*-123. СП композитов осуществляли в односторонних пресс-формах давлением 200 МПа. Спекание статически спрессованных композитов проводили в свободном или в замкнутом объеме. Спекание полученных ВП композитов проводили в замкнутом объеме. Спекание проводилось при температуре 380 °С с выдержкой – 15 минут на один миллиметр поперечного сечения образца. Микроструктуры композитов изучали на оптическом микроскопе *Olympus* 61*BX*. Коэффициент теплопроводности измеряли при комнатной температуре на установке КИТ-02Ц «Теплофон». Тепловое расширение композитов измеряли на установке термомеханического анализа *Netzsch* 402 *F*3 *Hyperion* по одноосной схеме.

Исследования теплопроводности композитов, полученных СП, показали, что с увеличением концентрации алюминия происходит ее повышение в 1.3 раза с 1.4 до 1.8 Вт/м·К. После спекания в свободном объеме происходит небольшое падение теплопроводности с 1.4-1.8 до 1.3-1.6 Вт/м·К, а после спекания в замкнутом объеме теплопроводность повышается до 1.5-2.3 Вт/м·К, поэтому после ВП композиты спекали только в замкнутом объеме. Композиты, полученные ВП и спеканием в замкнутом объеме, имеют теплопроводность в 1.2-1.5 раза выше, чем аналогичные полученные СП.

На кривых теплового расширения наблюдается характерный перегиб при температурах $t_1$-$t_2$, что соответствует плавлению кристаллической фазы ПТФЭ. Спекание статически спрессованных композитов с 10% алюминия приводит к снижению теплового расширения с 7-25 до 5-11%, а с 30 % алюминия к повышению теплового расширения с 4-17 до 9-20%. При этом $t_1 – t_2$ смещаются в область более низких температур с 335-342 °С до 327-330 °С. После ВП и спекания в замкнутом состоянии у КМ независимо от содержания алюминия $t_1$ выше на 25°С, а $t_2$ на 15°С, чем у аналогичных после СП. После ВП и спекания в замкнутом состоянии деформации практически такие же, как и после СП и спекания в замкнутом состоянии, но тепловое расширение после плавления кристаллической фазы у КМ с 30% алюминия в 2 раза ниже, что обусловлено меньшим количеством полимера, чем в КМ с 10% алюминия.

Повышение теплопроводности и снижение теплового расширения композитов с увеличением содержания алюминия связанно со смесевыми закономерностями, так как усиливается теплопередача за счет металла и ограничивается тепловое движения макромолекул полимера. Снижение теплопроводности после спекания в свободном состоянии может быть связано с ослаблением адгезионного взаимодействия между алюминием и ПТФЭ. Взрывное прессованием и спекание в замкнутом объеме повышает теплопроводность композитов за счет улучшения адгезионного межфазного взаимодействия. При этом ВП неоднозначно изменяет тепловое расширение композитов, что может быть связано с различными напряженно-деформированным состоянием, пористостью и особенностями измерения.

**-Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта РФФИ № 16-03-00708*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Бейдер Э.Я., Донской А.А., Железина Г.Ф., Кондрашов Э.К., Сытый Ю.В., Сурнин Е.Г. Опыт применения фторполимерных материалов в авиационной технике //Российский химический журнал. 2008. Т. LII. №3. С. 30–44.

2. Бузник, В.М. Применение фторполимерных материалов в трибологии: состояние и перспективы / Бузник В.М., Юрков Г.Ю. // Вопросы материаловедения. – 2012. – № 4 (72). – С. 133-149.

3. Металлополимерные нанокомпозиты (получение, свойства, применение) /Бузник В.М., Фомин В.М., Алхимов А.П. и др. – Новосибирск: изд. СО РАН, 2005. – 260 с.

4. Семенов А.П., Савинский Ю.Э. Металлофторопластовые подшипники – М.: Машиностроение, 1976. – 192 с.

5. Адаменко, Н.А. Металлофторопластовые композиционные материалы для направляющих скольжения с повышенной несущей способностью в узлах трения / Н.А. Адаменко, Ю.П. Трыков, Э.В. Седов, А.В. Казуров, И.И. Криволуцкая // Конструкции из композиционных материалов. - 2003. - №2. - С. 48-52.

**********

## ИЗНОСОСТОЙКИЕ НАНОСТРУКТУРНЫЕ ПОКРЫТИЯ Ta-Si-C-(N) С ДОБАВКАМИ СЕРЕБРА.

**Антонюк М. Н. , Бондарев А. В. , Штанский Д. В. , Левашов Е. А.**
*Московский институт стали и сплавов, Москва, Россия*
7961459093@yandex.ru

AG-DOPED NANOCOMPOSITE WEAR RESISTANT Ta-Si-C-(N) COATINGS

Advanced ceramics materials have attracted significant research interest as protective coatings on surfaces of various friction parts of machines, engines, equipment and tools, where high hardness, low and stable friction coefficient and low wear rate are critical parameters. In present study magnetron, sputtered Ta-Si-C-(N)-Ag with enhanced mechanical and tribological properties and high thermal stability were investigated. Tribological behavior of the Ta-Si-C-(N)-Ag coatings in wide temperature and relationship between structure and friction coefficient was studied.

Глобальной проблемой последних десятилетий, является проблема охраны окружающей среды от промышленных загрязнений. В год в атмосферу выбрасывается более тысячи тонн промышленных отходов, наибольший вклад в загрязнение окружающей среды вносят предприятия химии, нефтехимии, металлургии, целлюлозные фабрики и отопительные котельные.

Использование жидких смазочных веществ, в промышленности, оказывает пагубное воздействие на окружающую среду. Синтетические и минеральные масла очень токсичны и опасны для природы и человека, в том числе за счет добавляемых производителями присадок. В состав присадок входят опасные вещества, что делает масла еще более токсичнее. Потребители этих масел чаще всего пренебрегают их утилизацией, так как требуется наличие специально подготовленного персонала и дорогостоящей современной техники, что влечет за собой огромные экономические затраты. Использование твердых смазочных веществ имеет ряд преимуществ перед жидкими: больший ресурс, возможность применения при температурах > 350 °С, в вакууме, в коррозионных агрессивных средах. Твердые нанокомпозиционные покрытия обладают высокими механическими свойствами, высокой износостойкостью, стабильностью химического и фазового состава в широком диапазоне температур, хорошей адгезией, а также в них отсутствуют токсичные компоненты и нет необходимости в их утилизации. Поэтому актуальной задачей является создание тонких покрытий, обладающих оптимальными химическими, механическими и трибологическими характеристиками.

В данной работе были получены покрытия системы Ta-Si-C-(N)-Ag, в результате одновременного распыления мишеней $TaSi_2$-30%SiC и Ag, полученных методом горячего прессования и литья. Покрытия были осаждены на подложки из жаропрочного сплава ХН62ВМЮТ (ЭП - 708) и твердого сплава ВК6, методом магнетронного распыления в атмосфере инертного газа (Ar), газовой смеси (Ar+15%$N_2$) и реакционного газа ($N_2$).

Анализ покрытий Ta-Si-C-(N)-Ag был произведен следующими методами: методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионного анализа, был определен элементный состав и структура покрытия. Трибологические испытания по определению коэффициента трения проводились на трибометре по схеме "шарик-диск", при комнатной температуре и температуре Т = 600 °С. Для определения твердости и модуля упругости использовали метод наноиндентирования.

В результате исследования химического (элементного) состава покрытий Ta-Si-C-(N)-Ag и их механические свойства было замечено, что на показатели твердости (H), модуля упругости (E) и упругого восстановления (W), большое влияние оказывает среда, в которой были получены исследуемые покрытия. Минимальные значения твердости, модуля упругости и упругого восстановления проявил образец, полученный в чистом реакционном газе ($N_2$) и они составили: H = 10.1 ГПа; E = 148.4 ГПа; W = 45 %, содержание азота в составе покрытия составило 49 ат. %. Максимальные механические свойства из исследуемой серии покрытий, показал образец, полученный в аргоне, значения твердости и модуля упругости составляли H = 20.8 ГПа и E = 228.7 ГПа, соответственно. Таким образом выявлено, что увеличение содержания азота в составе газа, приводит к его увеличению в составе покрытия и тем самым приводит к значительному снижению механических свойств покрытий Ta-Si-C-(N)-Ag. Важно отметить, что варьирование концентрации серебра в покрытиях Ta-Si-C-(N)-Ag в диапазоне 3 – 9 ат. % не приводит к значительному изменению механических свойств.

В результате проведенных экспериментов по исследованию образцов на износ, при Т = 600 °С

минимальные значения приведенного износа (WR) и коэффициента трения (μ) были у покрытия Ta-Si-C-(N)-Ag (Ar): WR = $0.66 \cdot 10^{-6}$ мм/Н·м, μ = 0.5, при комнатной температуре покрытие подверглось частичному износу. Значения приведенного износа и коэффициента трения, для покрытия Ta-Si-C-(N)-Ag ($N_2$), при T = 600 °C составили WR = $3.86 \cdot 10^{-6}$ мм/Н·м, μ = 0.5. Для всех исследуемых покрытий был характерен абразивный тип износа.

*Работа была выполнена в рамках проекта РФФИ № 16-29-05328 "Изучение процессов температурной самоадаптации многокомпонентных покрытий триботехнического назначения с нанокомпозиционной структурой".*

**********

## ВЫБОР ПЛАСТИФИКАТОРА ПРИ СОЗДАНИИ МАСЛОНАПОЛНЕННЫХ КОМПОЗИТОВ ТРИБОТЕХНИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ АРОМАТИЧЕСКОГО ПОЛИАМИДА ФЕНИЛОН С-2

**Иваночкин П. Г., Данильченко С. А., Новиков Е. С.**

*Ростовский государственный университет путей сообщения, Ростов-на-Дону, Россия*

*ivanochkin_p_g@mail.ru*

PLASTIFICATOR SELECTION IN CREATION OF MULTIPLICATED COMPOSITES OF TRIBOTECHNICAL PURPOSE ON THE BASIS OF AROMATIC POLYAMIDE FENYLON C-2

Применение композиционных материалов для узлов и деталей триботехнического назначения на полимерных матрицах основано на функциональном модифицировании базовых матриц компонентами различного состава, дисперсности, габитуса и активности. Развиваемый авторами работы подход базируется на совершенствовании механизма формирования поверхности трибоконтакта в результате целенаправленной модификации свойств полимерных нанокомпозитов [1-4]. Для формирования многоуровневых структур на поверхности трибосопряжения предлагается использование маслонаполненных полимеров – «маслянитов». Маслянит представляет собой многофункциональный, универсальный ингибитор изнашивания трибосистем, обладающий свойством интеллекта: возможностью динамической корректировки собственных функциональных свойств при трении, выраженных в способности выборочно плакировать наиболее изношенные участки трущейся поверхности под действием энергии трения, инициирующей физико-химические процессы первичной и вторичной перестройки структуры его полимерной матрицы.

В качестве матрицы композита нами использовался ароматический полиамид фенилон С-2, представляющий собой линейный гетероциклический сополимер, содержащий в основной цепи макромолекулы амидную группу -HNCO-, соединенную с обеих сторон фенильными фрагментами (получен эмульсионной поликонденсацией метафенилендиамина с дихлорангидридами изофталевой и терефталевой кислот, взятых в соотношении 3:2). ФС-2 в узлах трения выдерживает нагрузки до 25 МПа и рабочие температуры до 250°С. Фенилон отличается достаточно высокими деформационно-прочностными показателями, высокой износостойкостью, химической стойкостью к агрессивным средам, формостабильносью в широком температурном диапазоне. Однако возможности применения этого материала в узлах трения ограничены в силу достаточно высокого значения коэффициента трения [5]. Перспективным методом изменения функциональных свойств фенилона является введение в полимерную матрицу различных видов наноразмерных наполнителей и добавок. Одни из них используют способность минералов (таких как гидросиликаты магния (слоистая структура), алюмосиликаты (каркасная структура) и смешанные оксиды (структура типа шпинели)), формировать при трении или специальных внешних условиях химические соединения, построенные по типу координационных. Другие (как политетрафторэтилен) обеспечивают вследствие химической реакции образование пленки фрикционного переноса, тем самым снижая коэффициент трения, износ и предотвращают схватывание.

В роли пластификатора, повышающего эластичность и пластичность материала при переработке и эксплуатации, используют высшие жирные кислоты (олеиновая, стеариновая, рицинолевая), масла их содержащие (хлопковое, маисовое, касторовое), а также спирты, эфиры и др. соединения, имеющие дифильное строение (полярная группа и длинная углеродная цепь). Применение этих компонентов обеспечивает возможность с одной стороны быть пластификатором для полимера, с другой − образовывать на поверхностях трения полимер-металл смазочные пленки. В качестве пластификатора были использованы ПФМС-4 (полиметилфенилсилоксан), цилиндровое масло Ц-52, ВГО (вакуумный газоль). Выбор этих масел и технических жидкостей обусловлен их способностью

сохранять смазочные свойства при высоких температурах, так как температура формования образцов из фенилона составляет 300-320°С.

Образцы для проведения исследований и испытаний формируются прессованием из порошков. Были рассмотрены два варианта подготовки шихты (смешение исходных компонентов):

1. Пропитка без давления порошка наполнителя предварительно разогретым до температуры 105...120°С пластификатором в течение 2 часов. Последующее смешивание пропитанного пластификатором наполнителя с фенилоном.

2. Смешивание порошков фенилона и наполнителя с последующей пропиткой смеси разогретым пластификатором в течение 2 часов

Брикетирование шихты в пресс-форме осуществляется без нагрева при давлении 50 МПа. Сушка полученного брикета проводится при 200°С в течении одного часа. Горячие брикеты помещаются в разогретую пресс-форму и выдерживаются 1 мин. Затем следует прессование при температуре 320-340°С и давлении 50 МПа в течение 1 мин. Финишной операцией является охлаждение полученного образца вместе с пресс-формой до 100°С с последующей выпрессовкой готового образца.

Проведены сравнительные исследования физико-механических и трибологических характеристик маслонаполненного антифрикционного самосмазывающегося полимерного композиционного материала с целью оценки влияния выбранного пластификатора.

Влияние введения различных пластификаторов на трибологические характеристики композита исследовалось на лабораторной машине трения типа Амслера по схеме «палец – ролик» при неизменной скорости вращения ролика 0,4 м/с. Образцы композитов изготавливались в форме цилиндра диаметром 10 мм. Контртело представляет собой стальной ролик диаметром 40 мм и шириной 10 мм. Испытания проводились в диапазоне нагрузок от 209 до 1020 Н с шагом 100 Н для каждого образца. Во время проведения эксперимента непрерывно производилась регистрация момента трения, создаваемого на нижнем образце. По результатам испытаний был рассчитан коэффициент трения образцов и построены обобщенные графики зависимости коэффициента трения во времени в условиях переменного нагружения. Согласно полученным данным, введение в состав композиционного материала 10% пластификатора ВГО способствовало наибольшему снижению коэффициента трения во всем диапазоне нагрузок независимо от способа приготовления композита и концентрации пластификатора. Влияние добавления в качестве пластификаторов ПФМС-4 и цилиндрового масла Ц-52 сильно зависело от способа приготовления шихты и состава наполнителя.

Определение физико-механических характеристик маслонаполненного полимерного композиционного материала производилось согласно методике, описанной в [1], на комплексе для определения физико–механических характеристик материалов NanoTest 600. При проведении измерений использовался алмазный индентор конической формы с углом конуса 90° и радиусом скругления при вершине 25 мкм. Процедура наноиндентирования состояла из 25 уколов, которые были разбиты на 5 столбцов. Расстояние между уколами в одном столбце и расстояние между столбцами составляло 100 мкм. Максимальная величина силы вдавливания задавалась равной 150 мН. Для каждого укола строился график зависимости нагрузки от глубины проникновения индентора. По итогам измерений рассчитывались значения микротвердости $H$, модуля упругости $E$, отношения $H/E$ и $H^3/E^2$. Отмечено, что наиболее стабильными характеристиками обладает композит с пластификатором ВГО, так как при варьировании его процентного содержания значения микротвердости и модуля упругости практически не изменялись (разница не превышала 2%). Для других пластификаторов наблюдалось снижения этих показателей при увеличении их массовой доли в композите. Значения величин $H/E$ и $H^3/E^2$, которые характеризуют сопротивление материала к износу при трении и сопротивление пластической деформации соответственно, в среднем оказались так же наиболее высоки у композита с пластификатором ВГО. По совокупности всех характеристик лучшим оказался образец с 5%-ым содержанием пластификатора ПФМС-4 с 10%-ым добавлением наполнителя из политетрафторэтилена.

На основании результатов исследований сделаны выводы о влиянии различных пластификаторов и наноразмерных добавок на физико-механические и трибологические характеристики маслонаполненного антифрикционного самосмазывающегося полимерного композиционного материала с матрицей на основе фенилона С-2. Исходя из полученных данных, сделано заключение о том, композит с каким составом наиболее подходит для применения в не смазываемых узлах трения.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №14-29-00116).*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. *Ivanochkin P.G., Danilchenko S.A., Novikov E.S.* // Procedia Engineering. 2016. V. 150. P. 520.

2. *Kolesnikov V.I., Ivanochkin P.G., Myasnikova N.A. et al.* Proceedings of the 2016 International Conference "Physics, Mechanics of New Materials and Their Applications". Surabaya, Indonesia. 19-22 July 2016. New York. Nova Science Publishers. 2017. P. 121.

3. *Иваночкин П.Г., Новиков Е.С., Данильченко С.А*. Новые материалы и технологии в машиностроении: Сборник научных трудов по итогам международной научно-технической конференции. Брянск. 30-31 мая 2017г. Брянск: БГИТА. 2017. С. 29.

4. *Ivanochkin, P.G., Danilchenko, S.A., Novikov, E.S. et al.* // Springer Proceedings in Physics. V. 207. 2018. P. 469.

5. *Буря А.И., Ткаченко Э.В., Чигвинцева О.П.* // Композитные материалы: международный научно-технический сборник. 2009. Т.3. №1. С. 4.

**********

## КОМПОЗИТ ТВЕРДОФАЗНОГО ПРИГОТОВЛЕНИЯ ИЗ НИОБИЕВЫХ ФОЛЬГ С ГАЗОФАЗНЫМ КРЕМНЕВЫМ ПОКРЫТИЕМ

**Коржов В.П., Ершов А.Е., Строганова Т.С.**

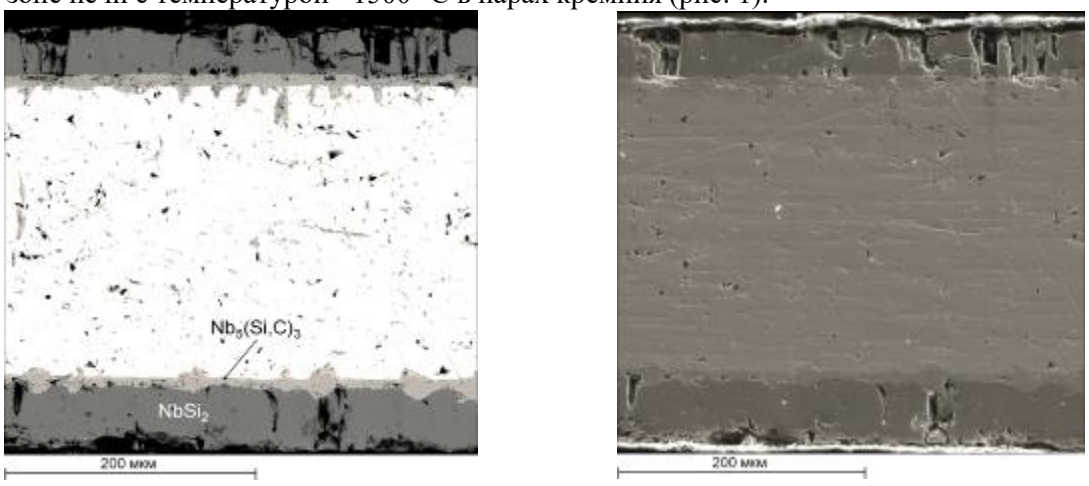
*Институт физики твердого тела Российской академии наук, Черноголовка, Россия*

korzhov@issp.ac.ru

COMPOSITE OF SOLID-PHASE PREPARATION FROM NIOBIUM FOLGS WITH GAS-PHASE SILICON COATING

The aim of the work was to obtain a heat-resistant composite of niobium with hardening of its compounds with silicon и carbon. For this purpose, niobium foils of 0.1 wt.% carbon with a silicon coating obtained from the gas phase were used.

При твердофазном получении жаропрочных слоистых композитов ниобия с упрочнением его же карбида-силицидами в исходном пакете требуется присутствие кремния и углерода. Если наличие углерода обеспечивалось за счет CO-атмосферы в установке для сварки и использованием способного ещё деформироваться сплава Nb–0.1 %C, то кремний раньше вводился только за счет суспензионного покрытия, как, например, в [1] (см. сборник материалов настоящей конференции). В этой работе присутствие кремния в исходном пакете было представлено покрытием из его и Nb-соединения. Покрытие наносилось на обе поверхности отрезков металлической ленты, подвешенных в рабочей зоне печи с температурой ~1500 °C в парах кремния (рис. 1).




*а* *б*

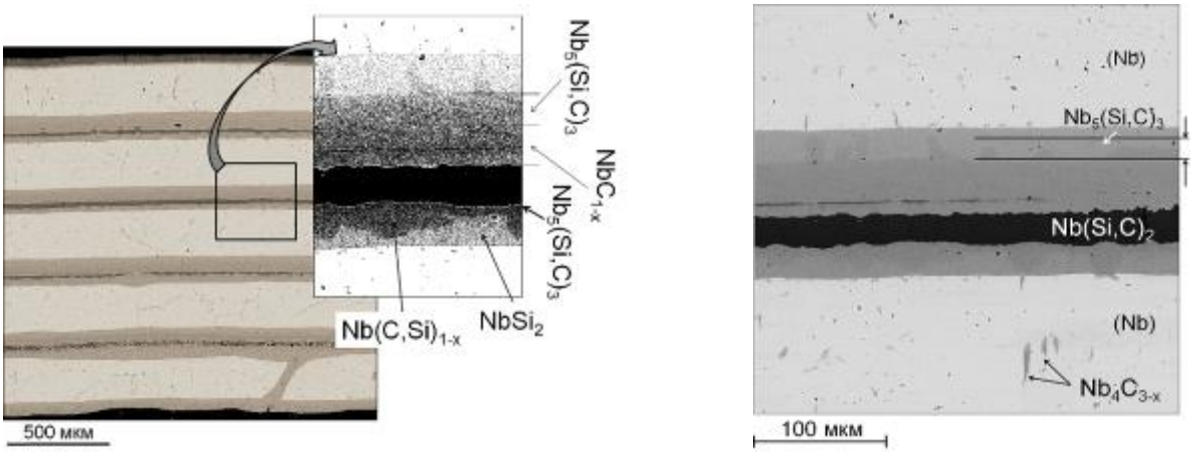
Рис. 1. Структура поперечного сечения отрезка ленты Nb–0.1 мас.%C с покрытием после выдержки в парах кремния в течение ~3 ч во вторичных (*а*) и обратно-рассеянных электронах (*б*)

Полученные покрытия состояли из двух неравнозначных по толщине слоев – тонкого, но плотного, слоя толщиной порядка 7 *мкм*, находящегося на границе с подложкой, и наружного слоя толщиной ~40 *мкм*. Идентификацию слоев проводили с помощью локального рентгеновского спектрального анализа, сопровождавшего растровую электронную микроскопию. Так как тройных соединений из Nb, Si и C в литературе неизвестно, то тонкий слой мы идентифицировали как $Nb_5(Si,C)_3$ или твердый раствор углерода в $Nb_5Si_3$. Тем более, что в диаграмме состояний Nb–C

существует близкий по стехиометрии карбид $Nb_4C_{3-x}$. Наружный слой был явным силицидом ниобия с максимальным содержанием кремния $NbSi_2$, практически свободного от присутствия углерода.

Из пяти отрезков таких ленты с покрытиями собирался многослойный пакет, подвергавшийся диффузионной сварке (ДС) под давлением по режиму: 1400 °С, 1 *ч*, 13 *МПа*. Толщина ленты с покрытием – 0.5 *мм*, ширина – 35 и длина – 45 *мм*. Толщина пакета после ДС – 1.8 *мм*.

Микроструктура композита после ДС показана на рис. 2 и 3. Она представлена светлыми слоями твердого раствора Si и C в ниобии (Nb) и слоями зоны взаимодействия (ЗВ) толщиной 11–14.5 *мкм*, образовавшейся вследствие взаимодействия между покрытиями и лентой. Надежно установленные фазы в ЗВ (рис 2*а*) – это соединения на основе силицидов $NbSi_2$: $Nb_{0.84}(Si_{1.57}C_{0.58})_{2.16}$ = $Nb(Si,C)_2$ и $Nb_5Si_3$: $Nb_{4.61}(Si_{2.61}C_{0.78})_{3.39}$ = $Nb_5(Si,C)_3$. Второе соединение присутствовало в исходном покрытии на границе с металлом (см. рис. 1*а*). После ДС оно приросло толстым слоем неизвестных в литературе соединений близких по химическому составу настолько, что для выявления «фазности» слоя пришлось прибегнуть к изощрённому способу разделения фаз (см. вставку на рис. 2*б*). Точно установлен лишь рост концентрации углерода по мере приближения к темному слою $Nb(Si,C)_2$. Сравним: 9.8 → 20.4 → 32.1 ат.%С. К фазам $Nb_5(Si,C)_3$ и $NbC_{1-x}$ (см. вставку, здесь фаза 5:3 имеет иной химический состав, чем был до этого) правильней будет добавить $Nb(C,Si)_{1-x}$ и $NbSi_2$ соответственно.




*а* *б*

Рис. 2. Микроструктура поперечного сечения композита после ДС при 2-х увеличениях:
*а* – на вставке ЗВ металлической ленты с покрытием в режиме выявления тонкой фазовой структуры;
*б* – ЗВ при большом увеличении с достоверно идентифицированными фазами

Отметим, что тонкий слой $Nb_5(Si,C)_3$, образовавшийся после нанесения покрытия на соседней ленте, тоже сохранился (см. вставку на рис. 2*а*), но осталось неизвестным, почему он не разросся, как его аналог напротив. Асимметрия роста сказалась и на толщине нижнего слоя, который почти в 3 раза тоньше верхн. Зато можно было наблюдалось явное раздвоение фаз на $Nb(C,Si)_{1-x}$ и $NbSi_2$.

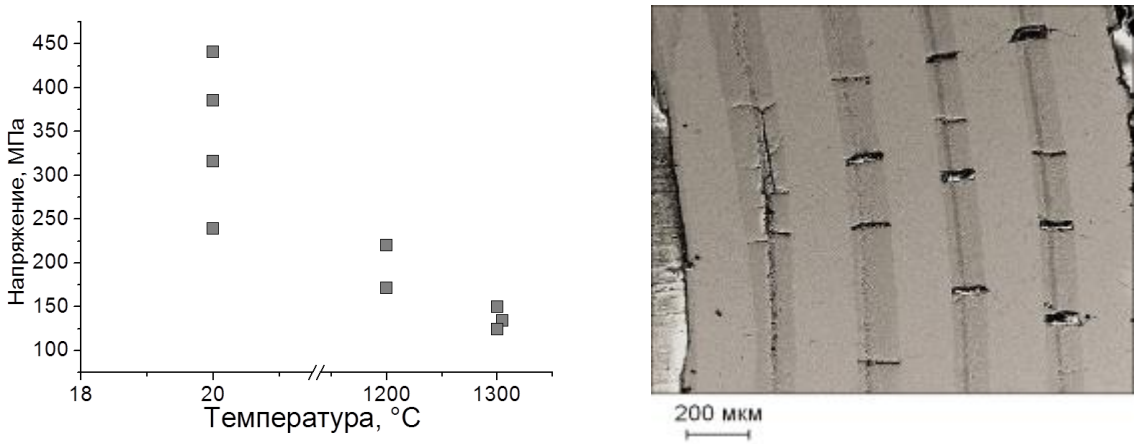



Рис. 3. Прочность $\sigma_B$ в зависимости от температуры испытания. Приложение нагрузки перпендикулярно слоям

Рис.4. Микроструктура поперечного сечения образца после испытаний на прочность при изгибе

Прочность композита (рис. 3) при комнатной температуре и при 1200 и 1300 °С, оказалась ожидаемо невысокой. Тому было малое содержание упрочняющей фазы в композите, равное 31.5 об.%. На структуре образца в зоне разрушения (рис. 4) можно видеть, что трещины, возникнув в карбидо-интерметаллидных слоях, гасятся в вязко-пластичной составляющей Nb-твердого раствора.

Вывод. Показана возможность получать твердофазным способом слоистые композиты на основе тугоплавкого ниобия (здесь использовалась лента из сплава Nb–0.1%C), упрочненные интерметаллическими соединениями ниобия с кремнием. Кремний, как недеформируемый элемент, вводился в свариваемый пакет в составе покрытий интерметаллических соединений на обеих поверхностях отрезков металлических лент, полученных их выдержкой в парах кремния.

Первое, что должно существенно поднять прочность – это уменьшение толщины ленты до 0.1 *мм* и меньше. Здесь толщина ленты с покрытием равнялась 0.5 *мм* при толщине покрытия 47 *мкм*.

*Работа выполняется при финансовой поддержке РФФИ. Грант №17-03-00687 А.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

[1] Коржов В.П., Кийко В.М., Желтякова И.С. Жаропрочные слоистые композиты твердофазного приготовления из многокомпонентных ниобиевых сплавов и упрочняющих соединений кремния и углерода // Настоящий сборник.

**********

## ВЫСОКОСЕЛЕКТИВНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ИМИДАЗОЛА ДЛЯ РЕАКЦИИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЯ ТРИХЛОРСИЛАНА

**Воротынцев А.В., Макаров Д.А., Петухов А.Н., Куликов А.Д., Воротынцев И.В.**
*Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева*
an.vorotyntsev@gmail.com

## HIGH-SELECTIVE CATALYTIC SYSTEMS BASED ON DERIVATIVES OF IMIDAZOLE FOR REACTION OF LOW-TEMPERATURE DISPROPORTIONATION OF TRICHLOROSILANE

Vorotyntsev A.V., Makarov D.A., Petukhov A.N., Kulikov A.D., Vorotyntsev I.V.

The variety of catalysts based on macroporous supported ionic liquid-like phases using chloromethylsterene cross-linked with divinylbenzene (CMS / DVB) and different imidazolium cations was investigated in the disproportion of trichlorosilane. In the first stage, the temperature stability of the catalyst was determined by using evolved gas analysis and all samples have a thermal stability 475 K. All samples were carefully characterized by the use of SEM, AFM, EGA, and nitrogen physisorption methods. The catalytic activity of different catalytic systems based on the macroporous support with different imidazolium functional groups was studied by the static method.

Основными технологическими процессами получения поликремния являются Siemens- и Union carbide-процессы, основанные на восстановление и диспропорционирование трихлорсилана (ТХС), соответственно. Однако, при осуществлении этих процессов образуется довольно значительное количество побочного продукта (суммарно на 1 тонну поликремния в качестве побочного продукта образуется до 18 тонн высокотоксичного продукта - тетрахлорида кремния (класс опасности 3 по NFPA 704), а выход моносилна остается на достаточно низком уровне.

Таким образом, сегодня достаточно остро стоит вопрос усовершенствования технологии каталитического диспропорционирования трихлорсилана, в части увеличения выхода и селективности по моносилану (теоретический выход составляет 5,9 %, практический не превышает 1,2 %), а также утилизации попутно получаемого тетрахлорида кремния через реакции гидрирования/восстановления и его возврата в технологический цикл производства с высокими степенями конверсии.

Для совершенствования традиционного производства поликристаллического кремния с целью уменьшения его себестоимости, а также увеличения промышленной и экологической безопасности, были разработаны высокоселективные каталитические системы на основе иммобилизированных ионных жидкостей (SILLPs – supported ionic liquids like phases) на основе производных, структурные характеристики которых представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Структурные характеристики функционализированных образцов по данным низкотемпературной адсорбции-десорбции азота при 77 K (BET, STSA, BJH)

| SIILLPs / FF** | $S_{BET}$ ($м^2/г$) | $S_{STSA}$ ($м^2/г$) | Общий объём пор ($см^3/г$) | Ср. диаметр пор (нм) |
|---|---|---|---|---|
| Полимерный носитель (PS*) | 70.0 | 85.4 | 0.223 | 14.998 |
| PS / ImdH+Cl- | 64.9 | 73.2 | 0.211 | 14.998 |
| PS / 1-MeImd+Cl- | 40.8 | 34.9 | 0.180 | 14.998 |
| PS / 2-MeImdH+Cl- | 63.1 | 70.3 | 0.219 | 14.998 |
| PS / 4-MeImdH+Cl- | 61.4 | 64.4 | 0.215 | 14.998 |

*PS – полимерный носитель;
**FF – функциональный фрагмент

Согласно микрофотографиям, полученным методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), наблюдаемые частицы имеют правильную сферическую форму (рисунок 1а). Поверхность микросфер имеет неоднородную структуру, которая объясняется наличием пор.

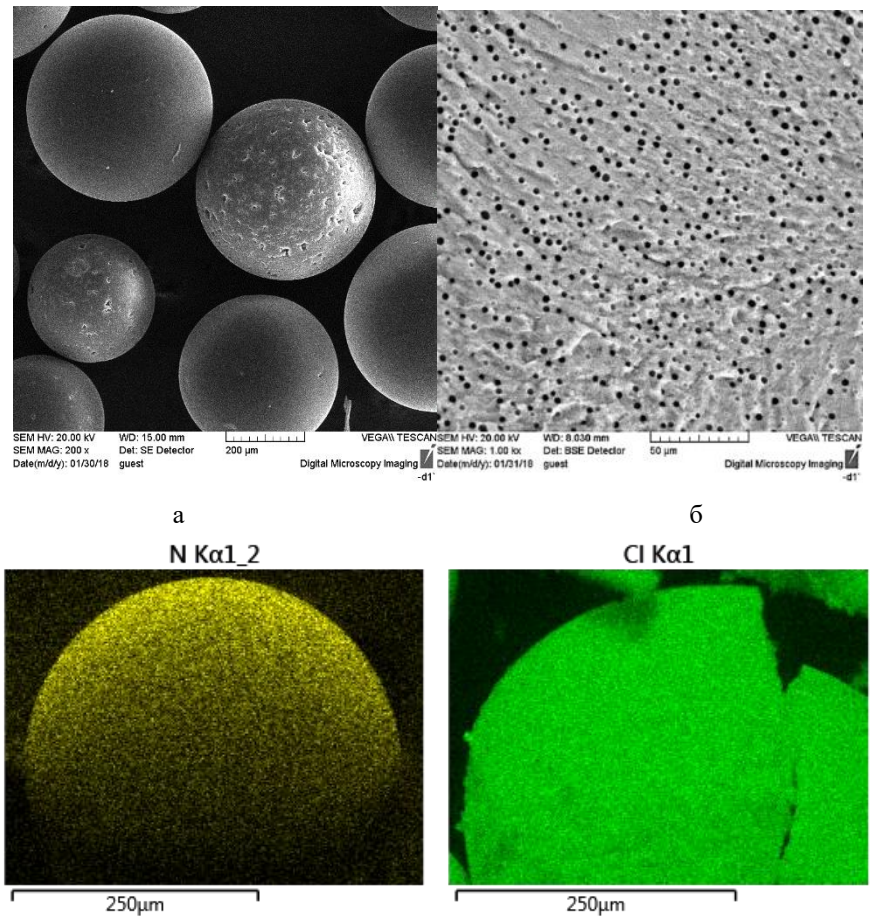



Рис. 1 - SEM микрофотографии для образцов функционализированных каталитических систем (а – общий вид поверхности, б – скол, в – карта ЭДС для N (общий вид поверхности), г – карта ЭДС для Cl (скол).

СЭМ-изображения сколов микросфер (рисунок 1б) демонстрируют однородную пористую структуру, которая подтверждена с применением рентгеновского микроанализа в режиме «mapping» (карта ЭДС) по активным центрам (рисунок 1в). Были определены поперечные размеры пор и и проведена статистическая обработка данных.

Для объяснения каталитической активности полученных катализаторов был предложен механизм, основанный на взаимодействии ТХС и производными имидазола как кислоты и основания Льюиса, схожий с тем, который мы предложили ранее для системы ТХС – иммобилизированный 2,5-винилпиридин [1]. ТХС взаимодействует с третичными аминами с образованием ионной пары трихлорсилил-анион – катион аммония. Иммобилизированная ионная жидкость на основе 4-

метилимидазола показала наибольший выход моносилана и самую высокую конверсию среди исследованных ионных жидкостей. Следующим по эффективности является катализатор на основе имидазола.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 17-73-20275*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. A.V. Vorotyntsev, A.N. Petukhov, D.A.Makarov, E.N. Razov, I.V. Vorotyntsev, A.V. Nyuchev, N.I. Kirillova, V.M. Vorotyntsev. App. Cat.s B: Env, 2018, 224, 621-633.

**********

## СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СПЛАВА ОЛОВА

**Кобелева Л.И., Болотова Л.К., Калашников И.Е., Быков П.А., Катин И.В., Колмаков А.Г.**
*ИМЕТ РАН, г.Москва, Российская Федерация*
likob@mai.ru,

STRUCTURE AND PROPERTIES OF COMPOSITE MATERIALS BASED ON TIN ALLOY

Kobeleva L. I., Bolotova L. K., Kalashnikov I. E., Bykov P. A., Katin I. V., Kolmakov A.G.

Разрабатываемые композиционные материалы (КМ) на основе сплавов олова предназначены для изготовления подшипников скольжения или наплавки антифрикционных слоев на поверхности трущихся деталей. Промышленные сплавы системы Sn-Sb-Cu (баббиты) имеют высокие трибологические свойства благодаря структуре, отвечающей правилу Шарпи для антифрикционных материалов: мягкая основа $\alpha$-твердого раствора сурьмы и меди в олове, в котором равномерно распределены твердые включения интерметаллидов SnSb и $Cu_3Sn$. Избыточная гетерогенность сплавов снижает их износостойкость и усталостную прочность [1]. Основное применение подшипники скольжения находят в узлах трения, работающих со смазкой. Однако существует необходимость изготовления подшипников, для работы в условиях ограниченной смазки или сухого трения, например, в текстильной промышленности. В условиях сухого трения происходит в основном усталостный механизм изнашивания. Повышение сопротивления усталостному механизму разрушения может быть достигнуто за счет изменения морфологии остроугольных кубических кристаллов SnSb, являющихся концентраторами напряжений и способствующих возникновению многочисленных микротрещин при нагружении материала, а также измельчением структурных составляющих сплава и повышением твердости [2,3].

Опробована возможность получения КМ методом механического замешивания дисперсных наполнителей различного фракционного состава в промышленный сплав Б83 (в мас.%: Sb – 10; Cu – 5,9; Sn – основа). В качестве наполнителей использовали: углеродосодержащие порошки (нитевидные УНТ "коаксиально-конические", имеющие следующие основные параметры: наружный диаметр 40-60 нм, внутренний диаметр 15-60 нм, длина 2 мкм и более и шунгит со средним размером частиц ~ 20 мкм); $B_{аморф.}$ размером менее 2 мкм; порошок $Ni_3Al$ - 25%TiN состава в мас.%: Al – 6,5; Ti – 29,8; $N_2$ -8,5; Fe – 0,22; Ni- основа, изготовленный по опытной технологии гидридно-кальциевым методом, включающим стадию азотирования, со средним размером порошка ~ 30 мкм, карбида ниобия NbC размером менее 3 и карбида кремния SiC размером 40 мкм. Содержание наполнителей в КМ в мас.% составляло: УНТ, шунгита и $B_{аморф.}$ - 0,25; NbC, SiC, $Ni_3Al$ - 25%TiN - 1,0. Для обеспечения равномерности вводимых частиц в объеме матрицы, армирующие порошки вводили с порошком носителем в виде предварительно подготовленных композиционных гранул. Гранулы получали методом механического легирования в планетарной мельнице "RETSCH-PM100" порошка-носителя промышленного сплава олова LT29240 (в мас.%: Sb –7.8; Cu - 3,8; Sn – основа) с размером частиц 50-70 мкм и наполнителей. Плавку КМ проводили на воздухе в муфельной печи в керамическом или металлическом тигле. Порошки, нагретые до температуры 150-200°С, вводили в расплав с температурой 550-600°С, постоянно перемешивая. Время выдержки расплава до разливки 3-5 минут. Подготовленный композиционный расплав разливали в металлические формы диаметром 20-25 мм, высотой 5-10 мм. Структуру образцов КМ анализировали на оптическом микроскопе Лейка DMILM, оснащенном программой QWin для анализа изображений и электронном микроскопе FEI QUANTA 200 3D. Наличие наполнителей в композиционных гранулах и изготовленных композиционных материалах подтверждено качественным микрорентгеноспектральным анализом.

Анализ структуры композиционных образцов показал, что происходит измельчение фаз SnSb и $Cu_3Sn$. Средний размер фазы SnSb в исходном металле находится в интервале 70-85 мкм, в образце, армированном бором, имеющем наименьший размер фазы, 15-25 мкм. Наименее заметное влияние на диспергирование структурных составляющих оказали УНТ и шунгит. Во всех образцах КМ наблюдали изменение морфологии фазы SnSb от прямоугольной с острыми гранями к более округлой. Твердость по Бринеллю определяли на универсальном приборе Wilson Wolpert 930N при нагрузке 62,5 кг, диаметр шарика -2,5 мм. Твердость КМ сопоставима с исходным образцом (24HB). В КМ с наполнителями УНТ, $Ni_3Al$ - 25%TiN и В твердость несколько ниже 20-22HB; а в КМ, армированных порошками карбидов NbC и SiC и шунгитом значения твердости находятся в интервале 25-27 HB.

Испытания в условиях сухого трения скольжения проводили на воздухе при температуре 20±1°С и влажности 60±4% на установке CETR UMT Multi-Specimen Test System по схеме: неподвижная втулка (контртело) против вращающейся шайбы из КМ при удельных нагрузках от 18 до 60 Н и скорости скольжения 0,39 м/с. Размеры втулки из стали 45 по ГОСТ 1050 (HRC>63): внутренний диаметр 12 мм, наружный диаметр 16 мм. Испытания каждого образца проводили при последовательном ступенчатом осевом нагружении до значений 18, 28, 39, 50, 60 Н (L =1110 м). Время испытаний при каждой осевой нагрузке составляло 10 мин. Износ образцов определяли взвешиванием по потере массы $\Delta m$ после каждого этапа испытаний $\Delta m=m_1-m_2$, где $m_1$, $m_2$ – масса образца до и после испытания. Интенсивность изнашивания рассчитывали по формуле $I_m=\Delta m/L$, где $L$ – путь трения. Для всех образцов с увеличением нагрузки испытаний происходит уменьшение коэффициента трения и рост интенсивности изнашивания. Минимальное среднее значение $f_{mp}$, рассчитанное по результатам всех этапов нагружения, имеет литой промышленный сплав Б83 – 0,39. Однако интенсивность изнашивания данного образца, по завершении полного цикла испытаний, была максимальной и составила $0{,}56\cdot10^{-4}$ г/м. Коэффициенты трения композиционных образцов несколько выше: максимальные средние значения 0,48, получены у образцов с наполнителяли из SiC и $Ni_3Al$ - 25%TiN. Наименьшее повышение $f_{mp}$ наблюдали у КМ, в состав которых входил бор, а также материалы, содержащие углерод (0,41-0,43). Для образцов этих составов характерна и минимальная интенсивность изнашивания, которая составляет $0{,}11\text{-}\ 0{,}12\cdot10^{-4}$ г/м.

Таким образом, показана возможность получения КМ на основе баббита с повышенной износостойкостью по сравнению с промышленным сплавом за счет диспергирования его структурных составляющих и изменения изменение морфологии фазы SnSb и с сохранением практически на уровне литого сплава коэффициента трения.

*Работа выполнялась по государственному заданию №007-00129-18-00.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Потехин Б.А., Илюшин В.В., Христолюбов А. С. Влияние способов литья на структуру и свойства оловянного баббита. Металловедение и термическая обработка металлов. 2009. №8. с.16-21.

2. Коберник Н.В., Чернышов Г.Г., Гвоздев П.П., Чернышова Т.А., Кобелева Л.И., Вагагов В.Е.. Антифрикционные свойства покрытий, полученных плазменной наплавкой баббита с углеродными нанотрубоками. Сварка и диагностика. 2013. №3 С. 27-31.

3. И.Е. Калашников, Л.К. Болотова, П.А. Быков, Л.И. Кобелева, И.В. Катин, Р.С. Михеев, Н.В. Коберник Трибологические свойства композиционных материалов на основе баббита Б83, полученных методом порошковой металлургии. Металлы, 2016, №4, с. 101-107.

**********

## СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ ТЕРМИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ УГЛЕРОДА И КАРБИДА КРЕМНИЯ

**Hu Xianglong, Dai Yui, Huang Qizhong**

*ACME, Hunan,Changsha*

MODERN STATUS AND TRENDS OF DEVELOPMENT OF THERMAL EQUIPMENT FOR COMPOSITE MATERIALS FROM CARBON AND SILICON CARBIDE

**Введение**: Углеродные композиты (например, углерод-углеродные материалы) с низкой плотностью, высокой прочностью, высоким модулем упругости, высокой теплопроводностью, высокой вязкостью разрушения и другими характеристиками, являются одним из ключевых

материалов в аэрокосмической, оборонной и авиационно-космической и других областях. Композиты на основе карбида кремния (такие как C / SiC материалы) являются наиболее перспективными высокотемпературными конструкционными материалами благодаря их превосходной высокотемпературной стойкости. Термическое оборудование представляет собой основной источник изготовления композитных материалов из углерода и карбида кремния с отличными характеристиками, разработка высокопроизводительного промышленного термического инженерного оборудования станет основополагающей силой развития индустрии материалов углерода в Китае. В соответствии с характеристиками процесса производства углеродных и карбидокремниевых композитов, в данной работе анализируются современное состояние и тенденции развития технологии химического осаждения из газовой фазы, карбонизации, графитизации и спекания карбида кремния в стране и за рубежом, а также акцентируется внимание на дальнейшее совершенствование, подготовку и использование углеродных и карбидокремниевых композитов теплового оборудования.

**1. Печь химического осаждения из газовой фазы для композитов из углерода и карбида кремния**

Химическое осаждение из газовой фазы предназначено для изотермической обработки CVD/CVI на поверхности или в матрице (подложке) углеродных материалов методом углеводородного газа (например C3H6, CH4 и т. д.) или трихлорметилсилана (MTS) в качестве источника углерода, чтобы получить покрытие анти - оксидации поверхности, изменить свойства субстрата и т.д., это позволяет изготовить отличающиеся композитные материалы углерода и карбида кремния с плотной структурой, однородностью компонентов, регулируемым составом. Это является одним из важных методов подготовки композитов углерода и кремниевого карбида.

**2. Вакуумная печь пиролиза**

У покрытия кремниевого карбида, подготовленного химическим осаждением из газовой фазы есть много преимуществ, но покрытие карбида кремния происходит только на поверхности волокна углерода, называется ван дер Ваальс скрепление, реакция не происходит, поэтому низкая связующая сила, легко слазит, это влияет на механические свойства и высокотемпературное сопротивление оксидации материала и дру.. Покрытие карбида кремния, подготовленное вкрапленностью и пиролизом прекурсора взаимодействует с его поверхностным слоем волокон углерода так, что образование карбида кремния прорезает поверхностный слой волокна углерода, происходит химическая реакция между ними и осуществляется сильная связующая сила, что приводит к улучшению механических свойств материала.

**3. Непрерывная печь карбонизации углеродных волокон**

Композиционные материалы из углерода и карбида кремния, подготовленные вкрапленностью жидкой фазы, производятся обработкой цементации, атомы углерода заполняют зазор волокна углерода и тесно соединяются с ними, значительно улучшают плотность и свойства материала. В виду того, что содержание кислорода в процессе карбонизации влияет на структуру и степень зауглероживания материала, то печь карбонизации имеет высокие требования к герметичности, вообще, содержание кислорода должно быть не более 20 ppm.

**4. Печь при высокой температуре графитизации углерод-углеродных композиционных материалов (УУКМ)**

При высокой температуре 1400 ~ 3000℃ производится процесс графитизации УУКМ, он может значительно улучшить кристальность графита, чистоту и другие показатели, при достижении температуры графитизации 1700℃, турбостратная структура графита начинает превращаться в кристалл полного и упорядоченного графита. Когда температура достигает 2200℃, реакция денитрификации и конденсации по существу была завершена, предпочитаемый угол ориентации и дистанционирование слоя атомов углерода также значительно уменьшены, особенно линии пик D Raman и коэффициент G пиковый значительно уменьшены, чем при температуре около 2200℃, отражая степень стога параллельных слоев графита значительно были улучшены. Поэтому, температура такого оборудования должна достигать 2300℃ или даже выше.

**5. Заключение**

Обобщая исследования термического оборудования в стране и за рубежом, были проанализированы и суммированы несколько общих типов печей композиционных материалов для углерода и карбида кремния: печь химического осаждения из газовой фазы, печь вакуума карбида кремния пиролиза, непрерывная печь карбонизации волокна углерода, и высокотемпературная печь графитизации и их технические особенности. Различное термическое оборудование с эффективным диапазоном нагрева, однородностью поля температуры и подачи, формой нагрева, обработкой

выхлопного газа, герметичностью, изоляцией и другими аспектами имеет различные технические требования, с развитием и модернизацией технологии производства оборудования, его технические характеристики также улучшаются. Основанное на базе существующего оборудования, постоянное совершенствование надежности и экологичности термического оборудования методом химического осаждения из газовой фазы для композитных материалов из углерода и карбида кремния, является важным направлением развития термического оборудования в Китае, необходимым условием для дальнейшего расширения производства композиционных материалов из углерода и карбида кремния , улучшения их свойства и срока службы.

**********

**ФОРМИРОВАНИЕ ДИФФУЗИОННОГО БАРЬЕРА НА ГРАНИЦЕ СПЛАВ Х20Н80 - ПОКРЫТИЕ СИСТЕМЫ Ni-Cr-Al**

**Шморгун В.Г., Богданов А.И., Таубе А.О., Щербин Д.В.**
*Волгоградский государственный технический университет*
*Dimanseal1@gmail.com*

FORMATION OF THE DIFFUSION BARRIER AT THE BOUNDARY CR20NI80 ALLOY - COATING OF THE NI-CR-AL SYSTEM

К наиболее эффективным жаростойким покрытиям относятся покрытия на основе алюминидов никеля, высокие защитные свойства которых обеспечиваются их способностью окисляться с образованием плёнки $Al_2O_3$. Долговечность покрытия лимитируется содержанием Al в его поверхностном слое [1-3]. Для стабилизации содержания Al необходимы слоистые покрытия с диффузионным барьером (ДБ), препятствующим массообмену между покрытием и подложкой.

Нами предложена технология получения таких слоистых покрытий системы Ni-Cr-Al с самоорганизующимся «естественным» ДБ. В ранее опубликованных работах [4-6] было показано, что фазовые превращения в слоистых покрытиях системы Ni-Cr-Al при их высокотемпературных нагревах (до 1100°С) идут в следующей последовательности $Ni_2Al_3$+$CrAl_7$ →$Ni_2Al_3$(Cr)+NiAl(Cr) →NiAl(Cr) →NiAl(Cr) + $Ni_3Al$(Cr) → $Ni_3Al$(Cr). Увеличение температуры и времени термического воздействия приводит к выравниванию содержания Al, Ni и Cr по толщине покрытия за счет диффузионного перераспределения элементов и к формированию вторичной реакционной зоны с высоким содержанием Cr. Последняя играет роль ДБ, предотвращающего проникновение атомов Al в сплав Х20Н80 и обеспечивающего в исследованном временном диапазоне его содержание в покрытии не менее 15 мас. %, достаточное для формирования на его поверхности оксидной пленки $Al_2O_3$.

Формирование ДБ связывается в работе [7] с равновесием фаз на диаграмме состояния. На фазовой диаграмме Ni-Cr-Al при 1100 ºС фаза α-Cr имеет общие коноды как с β-NiAl(Cr), так и с γ-Ni(Cr,Al) (рис. 1). Диффузионный путь изображен на диаграмме пунктирной линией от внешней стороны к внутренней a → b → c → d → Ni-20Cr.

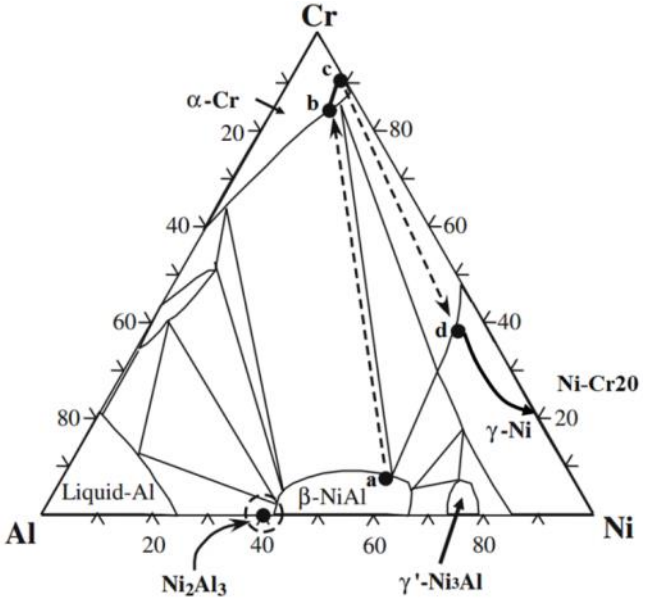
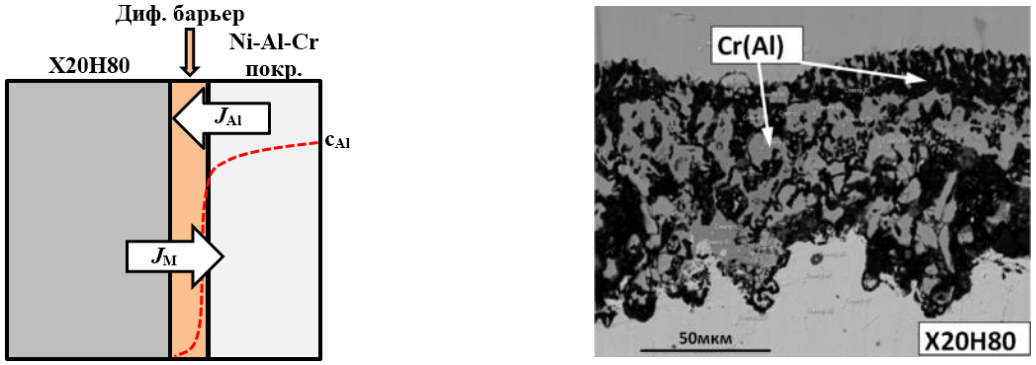


Рис. 1 - Тройная диаграмма системы Ni-Cr-Al при 1100 °С

По закону Фика возникающие диффузионные потоки алюминия из покрытия $J_{Al}$:

$$J_{Al} = -D_{Al} grad(c),$$

где $D_{Al}$ – коэффициент диффузии Al; $c$ – концентрация Al; и легирующих элементов из подложки $J_M$ (рис. 2, *а*) приводят в конечном итоге к снижению содержания Al в покрытии ниже критического, необходимого для поддержания его работоспособности. ДБ препятствует этому процессу за счет низких значений величины $D_{Al}$ (рис. 2, *б*).




*а* *б*

Рис. 2 - Схема взаимодействия подложки и алюминидного покрытия при наличии диффузионного барьера (*а*) и микроструктура границы соединения «сплав Х20Н80 - покрытие системы Ni-Cr-Al» после нагрева до 1100 °С в течение 300ч.

Металлографические исследования, а также определение химического состава и размеров структурных составляющих ДБ осуществляли на растровом двухлучевом электронном микроскопе системы Versa 3D. Термическую обработку композиционных образцов «сплав Х20Н80 - покрытие системы Ni-Cr-Al», полученных по технологии, изложенной в [4, 5], осуществляли в воздушной атмосфере печи SNOL 8,2/1100 при температуре 1100°С при выдежке до 500 ч.

Установлено, что механизм формирования и роста ДБ обусловлен ограниченной растворимостью Cr в алюминидах Ni. Так, например, растворимость Cr в NiAl при температуре 1100 °С не превышает 5 мас.%. Наличие диффузионного потока $J_M$ элементов из подложки вынуждает атомы Cr скапливаться на границе «Х20Н80-покрытие», что приводит к образованию богатых Cr фаз и формированию сплошной прослойки. Рост диффузионного барьера происходит, в основном, за счет изменения толщины сплава Х20Н80. Интенсивность роста диффузионного барьера и содержание Cr в последнем определяются температурно-временными условиями нагрева. При толщине диффузионного барьера 55-60 мкм его дальнейший рост прекращается (рис 3.) в результате блокировки диффузионного потока Ni из сплава Х20Н80 в покрытие

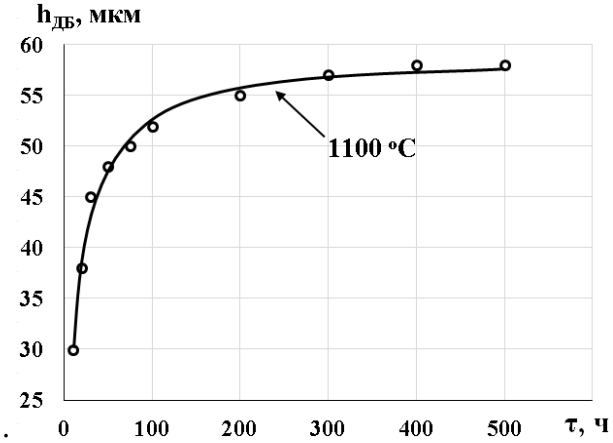



Рис. 3 – Влияние времени выдержки на толщину ДБ.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-38-20101.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:
1. *Xiang Z. D., Zeng D.,Zhu C. Y. et al.* // Journal of Materials Science. 2011. V. 47. №1. P.257
2. *Xiang Z. D., Zeng D.,Zhu C. Y. et al.* // Corrosion Science. 2011 V. 53. № 10. P. 3426.
3. *Susan D. F., Marder A. R.* // Acta Materialia. 2001. V. 49. P. 1153.
4. *Shmorgun V. G., Trykov Y.P., Bogdanov A. I. et al.* // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2016. V. 116. 6 p.
5. *Shmorgun V.G., Iskhakova L.D., Bogdanov A.I. et al* // Metallurgist. 2017. V. 60. № 9-10. p. 1113.
6. Shmorgun V.G., Iskhakova L.D., Bogdanov A.I. *et al* // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2017. V. 177. 5 p.
7. *Yoshida D., Shibata Y., Hayashi S. et al* // Oxidation of Metals. 2005. V. 64. № 1-2. p. 119.

**********

## СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ С ДОБАВЛЕНИЕМ АЗОТА

**Шабанова Е.А.[1], Максимкин А.В.[1], Комиссаров А.А.[1], Лузгин Д.В.[2], Задорожный В.Ю.[1]**

[1] *Национальный исследовательский технологический университет МИСиС, Москва, Ленинский пр-т, дом 4, Россия*

[2] *Институт исследований перспективных материалов, Университет Тохоку, Катахира 2-1-1, Аоба-Ку, Сендай, Япония*

*Ibloko1504@gmail.com*

STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF LOW-ALLOYED TI-BASED ALLOYS CONTAINING NITROGEN

Титановые сплавы широко используются в биомедицине в качестве имплантатов из-за хороших механических свойств и биосовместимости. Несмотря на то, что диапазон механических свойств титановых сплавов довольно широк, все еще ведутся работы по поиску сплава с механическими свойствами наиболее приближенными к человеческой кости. Одной из характеристик, интересующих исследователей, является модуль упругости, значение которого в существующих сплавах достаточно высок. Вот почему получение титановые сплавы с хорошими механическими свойствами, но и низким значением модуля упругости является перспективным направлением исследования.

Одним из методов понижения модуля упругости является легирование материала. Ранее в работе [1] проведено исследование нескольких легированных титановых сплавов. Предложенный в работе сплав $Ti_{94}Pd_3Ag_3$ обладает улучшенными механическими свойствами.

В данной работе исследовались механические свойства и структура титанового сплава низколегированным азотом, представленного ранее в работе [1]. Были проведены циклические испытания, для исследования реакции сплава на знакопеременные нагрузки. С этой целью были изготовлены образцы в виде полых цилиндров. В дальнейшем такие цилиндры также предполагается использовать для создания металл/полимерных композитных материалов.

В ходе исследования, после проведения рентгеноструктурного анализа, было выявлено, что структура сплава $Ti_{93}Pd_3Ag_3N_1$ представляет собой преимущественно α±β фазу. Бета фаза находилась в относительно небольшом количестве. В работе [1] было показано, что бета фаза находится преимущественно между пластинами альфа фазы. Таким образом, она увеличивает деформацию в альфа фазе и деформирует ее решетку, что приводит к увеличению прочностных характеристик. Сама же бета фаза обладает достаточно низким показателем упругости, отчего сплав не теряет пластичности.

Было показано, что после азотирования происходило уменьшение модуля упругости (с ≈ 90 ГПа до ≈ 60 ГПа), что значительно ближе к значениям упругости кортикальной кости. Предел же прочности показал значения 1000 МПа. По результатам циклических испытаний можно сделать вывод, что сплав обладает большой устойчивостью к знакопеременным нагрузкам.

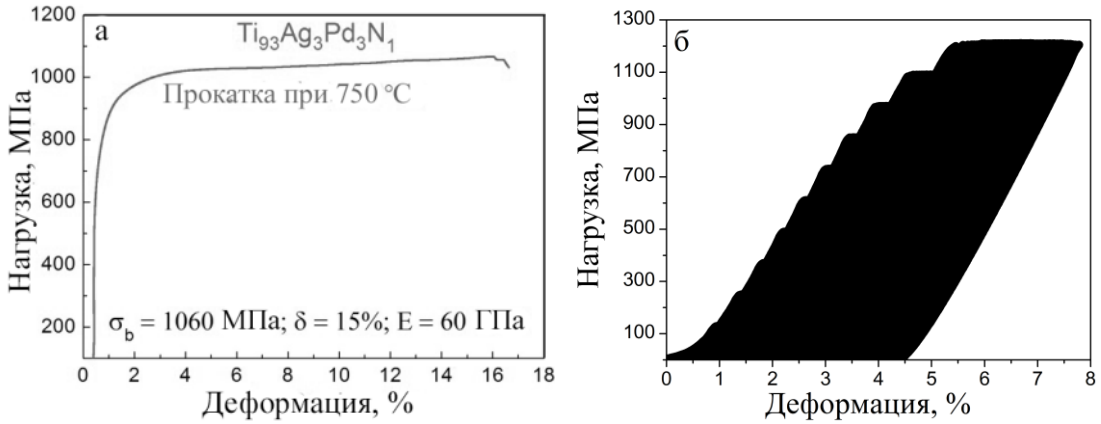



Рис. 1 – (а) Зависимость напряжения от деформации в образце сплава $Ti_{93}Pd_3Ag_3N_1$, (б) циклические испытания полых цилиндров (трубок) сплава $Ti_{93}Pd_3Ag_3N_1$.

*Работа выполнена при поддержке грантов: РНФ № 17-73-20272 и РФФИ № 18-52-53027.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1 *Zadorozhnyy V. Yu.* // Sci. Rep. 6. 2016. P.25142.

**********

## МЕМБРАННЫЕ КОНТАКТОРЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫХ ПОЛОВОЛОКОННЫХ МЕМБРАН ДЛЯ ОСУШЕНИЕ ГАЗОВ

**Поярков А.А., Петухов Д.И., Лукашин А.В.,**
**Елисеев Ар.А., Елисеев Ан.А.**
[1] *Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия*
di.petukhov@gmail.com

## MEMBRANE CONTACTORS BASED ON POROUS POLYPROPYLENE HOLLOW-FIBER MEMBRANES FOR GAS DEHUMIDIFICATION

Poyarkov A.A., Petukhov D.I., Lukashin A.V., Eliseev Ar.A., Eliseev An.A.

We report the application of porous polypropylene hollow fiber membranes with 100 x 500 nm slit pores in membrane contactor for air dehumidification using triethylene glycol (TEG) as an absorbent. Experiment geometry with gas flow through the lumen of fiber and absorbent circulated on the shell side was utilized to enhance water vapor stage cut. The influence of gas flow rate, liquid circulation rate and water content in triethylene glycol solution on the performance of membrane contactor was studied. The obtained results reveal that the limiting step of water vapor absorption for lumen gas flow configuration is the diffusion of water into TEG volume. Using dry TEG solution and high circulation rate the dew point of feed gas can be decreased down to ~ -30 °C for the membrane contactor performance of 30 – 60 l/($m^2$ h), while with reducing dew point requirements to -10°C C the performance of the contactor over 1 $m^3$/($m^2$ h) is achievable.

Осушение сжатых газов является важнейшей технологической задачей в процессах компримирования атмосферного воздуха для предприятий электроники и химической промышленности, холодильных складов и цехов, пневматических систем, подготовки природного и попутного нефтяного газа к трубопроводному транспорту. При этом реализуемые промышленные системы подготовки газа отличаются отсутствием стандартных решений и предполагают проектирование под конкретные условия газоподготовки на промышленных объектах. В настоящее время, для удаления паров воды из осушаемого газа используют 4 основных технологии: рефрижераторная, адсорбционная, абсорбционная и мембранная.

Целью данной работы является разработка методики осушения газа с использованием триэтиленгликоля в качестве абсорбента в мембранном контакторе, представляющем собой сборку пористых полипропиленовых половолоконных мембран с щелевыми порами 100 × 500 нм. При комбинировании мембранной и абсорбционной технологии и использовании половолоконных мембран можно добиться уменьшения массогабаритных характеристик абсорбционного модуля за счет увеличения площади межфазного контакта с 20-100 $м^2/м^3$ (межфазный контакт в традиционной абсорбционной колонне) до 2000-3000 $м^2/м^3$, что существенно снижает капитальные затраты на систему подготовки газа. Кроме того, использование мембранного контактора позволяет убрать необходимость прецизионного контроля параметров абсорбционного процесса для поддержания

требуемой площади межфазного контакта, в частности избежать вспенивания абсорбента или избыточного количества абсорбента в колонне за счет фиксированной площади межфазного контакта.

Эксперимент проводился при продувке потока влажного газа с внутренней стороны волокна и абсорбента, циркулирующего с внешней стороны с целью увеличения скорости циркуляции абсорбента. Изучено влияние скорости потока газа, скорости циркуляции жидкости и содержания воды в растворе триэтиленгликоля при работе мембранного контактора. Полученные результаты показывают, что предельной стадией поглощения водяного пара для воздушного потока является диффузия воды в объем гликоля. Используя сухой раствор ТЭГ и высокую скорость циркуляции, точку росы подаваемого газа можно снизить до ~ -30 °C для производительности мембранного контактора 30-60 л/(м$^2$·ч), тогда как при снижении требований к точке росы до -10 °C производительность контактора более 1 м3/(м$^2$·ч).

Эти результаты определяют перспективность использования пористых мембранных контакторов для осушения воздуха и подготовки природного газа для транспортировки по трубопроводам.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса 2014-2020» (Соглашение о предоставлении субсидии № 14.604.21.0177, уникальный идентификационный номер проекта RFMEFI60417X0177)*

**********

## ОРГАНОМАГНИЙОКСАНИТТРИЙОКСАНАЛЮМОКСАНЫ В КАЧЕСТВЕ СПЕКАЮЩЕЙ ДОБАВКИ ДЛЯ SiC-КОМПОЗИТА, АРМИРОВАННОГО МНОГОСЛОЙНЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

**Рюмина А.А.[1,2], Щербакова Г.И.[1], Кутинова Н.Б. [1], Кривцова Н.С.[1], Файков П.П.[2]**

[1] *ГНЦ РФ «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений», Москва, Россия*

[2]*Российский химико-технологический университет имени Д.И.Менделеева, Москва, Россия*

annarumina@icloud.com

ORGANOMAGNESIUMOKSANITTROKSANALUMOX AS A SINTERING ADDITIVE FOR SIC-COMPOSITE REINFORCED BY CARBON NANOTUBES

A.A. Riumina[1,2], G.I. Shcherbakova[1] , N.B. Kutinova, N.S. Krivtsova[1], P.P. Faikov[2]

*The SiC-composites reinforced with multi-walled carbon nanotubes with a sintering additive based organomagnesiumoxaneyttriumoxanealumoxane were prepared by spark plasma sintering. By the results 0.5% of the sintering additive increases the strength of the composite by 2.5 times and the fracture toughness resistance is approximately 1.5 times*

Композиционные материалы на основе карбида кремния перспективны для применения в ракетной и авиационной промышленностях, благодаря высокой термоустойчивости (до 1700°C), прочности, невысокой плотности, хорошей теплопроводности и низкому ТКЛР.

В работе исследовано получение материала методом искрового плазменного спекания на основе SiC в присутствии спекающей добавки тройного эвтектического состава $MgO{-}Y_2O_3{-}Al_2O_3$, армированного многослойными углеродными нанотрубками (МУНТ).

Для получения плотного керамокомпозита в качестве спекающей добавки (AlYMg) был использован пиролизованный при 750С органомагнийоксаниттрийоксаналюмоксан, синтезированный в ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС» [1]. Пиролиз олигомера привел к образованию оксидного порошка с тройной эвтектикой MgO (3.66 мас. %) + $Y_2O_3$ (24.70 мас. %) + $Al_2O_3$ (71.64 мас. %) с температурой плавления 1775 °C, которая описана в [2], как самая лучшая трехкомпонентная система в качестве спекающих добавок для SiC- керамике.

Общая схема синтеза органомагнийоксаниттрийоксаналюмоксанов может быть представлена следующим уравнением:

$$[Al(OR)_s(OR^*)_x(OH)_pO_q]_m + p\cdot(R^{**}O)_3Y{\bullet}2{,}5H_2O + k\cdot(R^{**}O)_2Mg \rightarrow$$
$$[(R^{**}O)MgO]_k{\bullet}[Al(OR)_l(OR^*)_x(OH)_zO_y]_m{\bullet}[(R^{**}O)_sY(OH)_tO_r]_p + (s{-}l)\cdot ROH$$

где k, p = 0.1-6, m = 3-12; k/m + l + x + 2y + z = 3; s + t + 2r = 3; n = 2-4;

$R - C_nH_{2n+1}$: $R^* - C(CH_3){=}CHC(O)OC_nH_{2n+1}$; $R^{**}$-$C(CH_3){=}CHC(O)CH_3$.

Исходными соединениями для синтеза олигомера являются:

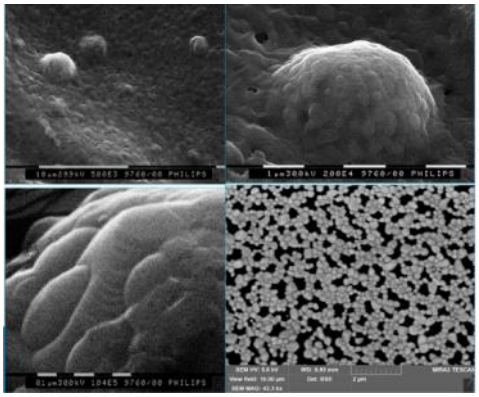
этилацетоацетатэтоксигидроксиалюмоксан, ацетилацетонат иттрия и ацетилацетонат магния.

Синтез керамообразующих олигомеров позволяет легче и быстрее получать активирующую добавку для спекания качественного композиционного материала, по сравнению с методами золь-гель или осаждение из газовой фазы.

Олигомер и спекающая добавка исследованы физико-химическими методами: ЯМР $^{1}H$, $^{13}C$, $^{27}Al$, ИК спектроскопией, СЭМ, ТГА, РФА и элементным анализом.

По результатам СЭМ (рисунок 1) видно, что размер частиц получившейся спекающей добавки составляет приблизительно 200 нм.

В порошок карбида кремния, содержащий многослойные углеродные нанотрубки, вводилась пониженная концентрация спекающей добавки на основе органомагнийоксаниттрийоксаналюмоксана в количестве 0.5 мас. %. В работах [2-3] в керамокомпозит вводились добавки оксидов алюминия, иттрия и магния в количестве 5-20 мас. %. Авторы публикации [4] вводили 2 мас. % ИАГ и шпинели.



| Element | Wt% | At% |
|---|---|---|
| O K | 36.35 | 55.14 |
| MgK | 02.33 | 02.33 |
| AlK | 41.19 | 37.04 |
| Y L | 20.12 | 05.49 |

Al/ Mg = 15,89
Al/ Y= 6,75

Рис. 1— Результаты СЭМ с ЭДС олигомера после пиролиза при 600 °С

Пресс-порошки (xSiC+yМУНТ+0.5% AlYMg) были получены на установке HP D 25 с прямым нагревом компании FCT Systeme, Germany методом искрового плазменного при температуре 2200 ºС со скоростью нагрева 450 $^{0}$С/мин под давлением 19-22 кН. Выдержка образцов при максимальной температуре и давлении составила 15 минут. Морфология поверхности спеченного образца показана на рисунке 2.

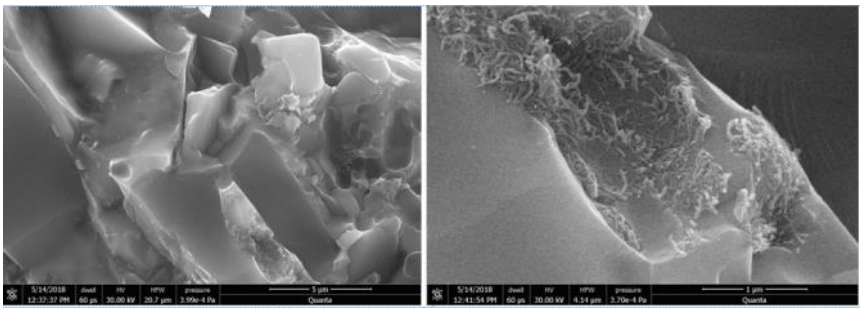


Рис. 2— Результаты СЭМ образца SiC+10%CNT+0.5% AlYMg после спекания

Образцы после спекания были исследованы на механические свойства. Результаты испытаний представлены в таблице 1.

Из таблицы 1 видно, что варьировалось количество МУНТ от 0 до 10 %, а количество спекающей добавки оставалось 0.5%, что позволило увидеть влияние спекающей добавки на основе олигомера на механические свойства композита: 0.5 % добавки увеличивает прочность композита в 2.5 раза и коэффициент трещиностойкости примерно в 1.5 раза (образец №6), не снижая значение микротвердости.

Таблица 1 — Средние значения механических свойств образцов

| № | Материал | Нагрузка, г | Микротвердость, ГПа | Коэффициент трещиностойкости, МПа·м$^{1/2}$ | Предел прочности, МПа |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | SiC [4] | 300 | 32.8 | 3.77 | 180 |
| 2 | SiC+10%CNT | 300 | 23.7 | 4.26 | 137 |
| 3 | SiC+0.5%AlYMg | 300 | 30.3 | 4.84 | 221 |
| 4 | SiC+1%CNT+ +0.5% AlYMg | 300 | 35.4 | 5.12 | 185 |
| 5 | SiC+6%CNT+ +0.5% AlYMg | 300 | 33.8 | 5.75 | 288 |
| 6 | SiC+10%CNT+ +0.5% AlYMg | 300 | 31.9 | 6.24 | 345 |

*Работа проведена при поддержке РФФИ проект 17-03-00331 А.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. *Щербакова Г.И., Н.С. Кривцова, Кутинова Н.Б., Апухтина Т.Л., Варфоломеев М.С., Драчев А.И., Стороженко П.А.* Заявка на выдачу патента РФ № 2017104275/ Способ получения органомагнийоксаниттрийоксаналюмоксанов, связующие и пропиточные материалы на их основе/ положительное решение от 17.01.2018.

2. *Кожевников О.А., Вихман С.В., Орданьян С.С., Чупов В.Д.* Пат. № 2455262/ Растворный способ получения карбидкремниевой шихты с оксидным активатором спекания и способ получения керамики на ее основе / от 16.06.2010 г

3. *Перевислов С.Н.,. Несмелов Д.Д, Томкович М.В.*// Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. 2013 г. 2-2. С. 104

4. *Zharikov E.V., Kapustin V.V., Faikov P.P., Popova N.A., Barmin A.A., Ivanov A.V., Rizakhanov R.N.* // Materials Science and Engineering. 2017. 175. doi:10.1088/1757-899X/175/1/012065

**********

## ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЗМА СМЕШЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ НА ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА МЕДНОМАТРИЧНОГО НАНОКОМПОЗИТА.

**Щетинин Ю.А., Астрединов В.М.**

*Акционерное общество «Конструкторское бюро химавтоматики», Воронеж, Россия*

yurii.kbxa@yandex.ru

## INFLUENCE OF THE MECHANISM OF MIXING COMPONENTS ON THE STRENGTH PROPERTIES OF A COPPER-MATRIX NANOCOMPOSITE.

Yuri A. Shchetinin, Vitaliy M. Astredinov

In this paper, the mechanisms of uniform distribution of reinforcing carbon nanoparticles in the volume of a matrix material are considered. The mechanical characteristics of composites made using mechanical alloying and ultrasonic treatment are given.

В настоящее время существует множество подходов к решению проблемы улучшения теплообмена элементов жидкостных ракетных двигателей, в том числе создание новых композиционных материалов конструкционного назначения. Существенной проблемой при создании нанокомпозитов является равномерное распределение наночастиц в объеме материала [1,2]. Она обусловлена склонностью наночастиц к агломерации, которая существенно зависит от их структуры, а так же от механизма смешения компонентов.

В качестве матричного материала при создании композита использовалась порошковая медь ПМС-1, в качестве упрочняющих компонентов - малослойные углеродные нанотрубки (УНТ) и ультрадисперсные алмазы (УДА). С целью достижения гомогенности распределения углеродных наноструктур в металлической матрице применялось два типа смешения: механическое легирование в планетарных мельницах и смешение в ультразвуке. Кроме того, проводилось

исследование чистой порошковой меди, без модифицирования УНТ.

Механически активированные частицы обладают повышенной реакционной способностью и легче вступают в химические реакции. Смешение в планетарных мельницах осуществлялось при использовании размольных стаканов. Для предотвращения окисления меди стаканы обдувались воздухом, барабан останавливался через каждые 3 мин на 15-17 мин. Ультразвуковой метод заключается в обработке спиртовой суспензии порошка УНТ ультразвуком. В процессе обработки в суспензию вводился медный порошок, происходило помешивание раствора и дальнейшая сушка смеси до получения сыпучей фракции. Выпаривание спирта происходило при температуре 110 °С на воздухе.

Проведённые механические испытания образцов показали перспективность получения композита методом легирования в планетарной мельнице. Результаты механических испытаний приведены в таблице 1.

Таблица 1 Результаты механических испытаний образцов композита.

| № | Состав медного нанокомпозита, способ приготовления смеси | $\sigma_B$ | $\sigma_{0.2}$ | δ, % | НВ, 5/250 |
|---|---|---|---|---|---|
| | | кгс/мм$^2$ | | | |
| 1 | Медь+0.1 масс. % УНТ, планетарная мельница | 15.2 | 7.6 | 14.8 | 39.3 |
| 2 | Медь+0.2 масс. % УНТ, планетарная мельница | 9.3 | 6.6 | 6.6 | 37.9 |
| 3 | Медь+0.3 масс. % УНТ, планетарная мельница | 10.5 | 7.6 | 10 | 38.7 |
| 4 | Медь+0.1 масс. % УНТ, ультразвук | 8.7 | 8.2 | 6.2 | 35.7 |
| 5 | Медь+0.05 масс. % УНТ +0.05 масс %УДА, ультразвук | 9.6 | 7 | 7 | 32.7 |
| 6 | Медь+0.07 масс. %УНТ +0.03 масс %УДА, ультразвук | 9.2 | 7.6 | 6.2 | 37.9 |
| 7 | Медь, не смешивалась | 10.8 | 9.3 | 5.8 | 37.9 |

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Q. Li. CNT reinforced light metal composites produced by melt stirring and by high pressure die casting/ Q. Li, C.A. Rottmair, R.F. Singer. // Compos. Sci. Tech. –2010. – №70. - P. 2242-2247.

2. Jinzhi Liao. Mixing of carbon nanotubes (CNTs) and aluminum powder for powder metallurgy use/ Jinzhi Liao, Ming-Jen Tan. // Powder technology. –2011. – №208. - P. 42-48.

**********

## PREPARATION, FABRICATION AND CHARACTERIZATION OF ALUMINIUM MATRIX COMPOSITES REINFORCED WITH BN, B AND $Li_3N$ PARTICLES

**Corthay S.**

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

*shakticorthay@protonmail.com*

Aluminum is a lightweight metal. Furthermore, it has an excellent resistance to corrosion, but suffers from low mechanical properties at both room and high temperatures. This problem can be solved by adding reinforcing agents, which can significantly improve the mechanical properties of Al, hereby suggesting a wide range of applications in aerospace, aeronautics and automotive industries.

At the first stage, different mixing methods were employed to prepare the most homogeneous mixtures of Al and BN (reinforcing phase) particles. The following mixing techniques were exploited: magnetic,

ultrasonic, roll, tridimensional mixing and high-energy ball milling (HEBM). HEBM technique provided the highest mechanical properties as a result of the simultaneous formation of $AlB_2$ and AlN phases in the mixture during the sample's fabrication (HEBM at 800 rpm for 2 h followed by spark plasma sintering (SPS) at 600°C for 1 h).

During the second stage, the influence of the amount of $AlB_2$ and AlN reinforcing phases on the mechanical properties of Al-based composites was thoroughly studied. New samples were fabricated by HEBM of B and $Li_3N$ particles with Al powder followed by SPS sintering.

Microstructure and phase composition of the samples were studied using scanning and transmission electron microscopy, energy dispersive X-ray spectroscopy, X-ray diffraction analysis, Raman spectroscopy and differential scanning calorimetry. The mechanical properties of the samples were evaluated by tensile tests at 25°C (RT) and 500°C (HT), as well as by microindentation. In addition, the stability of the tensile strength at HT was verified by annealing in an Ar atmosphere at 500°C for 4 h and measuring the tensile strength of the annealed samples.

The structural characterization revealed the formation of $AlB_2$ and AlN phases in the Al-BN composite, $AlB_2$ in the Al-B sample, and AlN in the Al-$Li_3N$ composite. The Al-BN composite with 5 wt.% of BN exhibited the highest mechanical properties among all tested samples. The tensile strength values were 380 MPa at RT and 170 MPa at HT, which correspond to an increase in tensile strength by 320% and 415%, respectively, in comparison with pure Al. Samples retained their high values of tensile strength even after annealing, although the Al-$Li_3N$ sample lost 25% of its initial strength. The microhardness values of the samples were 134 HV (Al-BN), 130 HV (Al-$Li_3N$) and 60 HV (Al-B).

*This work was supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation in the frame of the State task No.11.937.2017/ПЧ.*

**********

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ СТРУКТУРНОЙ РЕЛАКСАЦИИ В РАДИАЦИОННО-МОДИФИЦИРОВАННОМ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНЕ, НАПОЛНЕННОМ НАНО-/МИКРОЧАСТИЦАМИ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

**Арсентьев М. А.[1], Якушев П. Н.[2], Шпейзман В. В.[2], Смолянский А. С.[1,3]**

[1]*Филиал АО «Ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский физико-химический институт имени Л.Я. Карпова, Москва, Россия*

[2]*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия*

[3]*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», Москва, Россия*

*mihail.arsentyev92@gmail.com*

FEATURES OF STRUCTURAL RELAXATION IN RADIATION-MODIFIED POLYTETRAFLUOROETHYLENE FILLED WITH NANO-/MICRO-PARTICLES OF "GREEN" SILICA

Arsent'ev M. A., Yakushev P. N., Shpeiizman V. V., Smolyanskii A. S.

*The aim of present research consists in study of the changes in the structural relaxation spectrum as well as the creep behavior of the radiation-modified PolyTetrafluoroethylene (PTFE-RM) filled by different concentrations of powdered "green" silica (g-$SiO_2$). The powdered g-$SiO_2$ filler has been produced from the rice husks and its concentration in PTFE samples varied from 0.01 to 1.0% (weight). It was found that g-$SiO_2$ particles may be concerned as a structural-forming additive - these particles can improve the structural relaxation in PTFE both before and after gamma-radiation of the polymer samples up to 200 kGy in melt. It was observed that PTFE radiation treatment can increase can increase the effect of structuring only. Deformation properties of the PTFE-RM/g-$SiO_2$ composites did not changed significantly in the studied range of the filler concentrations*.

Перспективным направлением модификации эксплуатационных свойств радиационно-модифицированного политетрафторэтилена (ПТФЭ-РМ) может быть введение наполнителей различной природы [1]. С другой стороны, создание производства «зелёного» диоксида кремния (g-$SiO_2$) [2], изготавливаемого посредством глубокой переработки рисовой шелухи, стимулирует развитие исследований, направленных на поиск областей применения вновь разработанного материала. Частицы g-$SiO_2$ могут оказывать влияние на все стадии радиационно-химических процессов [1], оказывать структурирующее воздействие на ПТФЭ-РМ [3], что может приводить к расширению функциональных возможностей и направлений применения этого материала.

Цель настоящего исследования состояла в разработке метода синтеза и изучении

закономерностей структурной релаксации и деформационных свойств композитных материалов на основе смеси порошков ПТФЭ и g-$SiO_2$, подвергнутых радиационной обработке в расплаве.

Для получения образцов композитных материалов ПТФЭ-РМ/g-$SiO_2$ готовили композицию в составе 100 весовых частей (ч) порошкообразного ПТФЭ марки ПН-90 (ГОСТ 10007-80) с добавкой 0,01 – 1 ч наполнителя. Технология изготовления и состав порошкообразного «зелёного» диоксида кремния рассмотрены в [2]. Гомогенизацию смеси порошков проводили при комнатной температуре в растворе изопропилового спирта (ГОСТ 9805-84) посредством воздействия ультразвука с частотой 44,0 МГц в течение 10–15 минут (использовали диспергатор И100-6/1-1). Затем раствор фильтровали сквозь ядерные фильтры с диаметром пор ~0,1 мкм (производство «ТРЕКПОР ТЕХНОЛОДЖИ», г. Дубна МО) и осадок сушили при температурах 40 - 50°С до постоянного веса.

Далее композицию помещали в пресс-форму и осуществляли её пластикацию с использованием пресса гидравлического универсального четырёхколонного усилием до 200 т марки П457 путём прессования в течение одного часа при комнатной температуре и величине приложенного давления от 0,7 до 1,0 МПа. Прессованные образцы (заготовки) получали в виде дисков диаметром 60 мм и толщиной 10 мм.

Облучение заготовок ПТФЭ/g-$SiO_2$ проводили на исследовательской радиоизотопной установке РХМ-γ-20 (РХТУ им. Д.И. Менделеева). Радиационную обработку осуществляли в атмосфере азота, в расплаве, при температурах от 327 до 350°С, воздействием гамма-излучения $^{60}Co$ до поглощенной дозы 200 кГр при мощности дозы 1.5 ±0.3 Гр/с. После завершения облучения заготовки были выдержаны при температурах 250-300°С и затем медленно охлаждены до комнатной температуры.

Экспериментальные образцы ПТФЭ-РМ/g-$SiO_2$ (диаметр 3 мм, высота 6 мм), для изучения методом деформационно-механического анализа (ДМА), получали методом микрофрезерования из облученных заготовок. Для проведения при комнатной температуре деформационных испытаний на одноосное сжатие при скорости деформации 1 мм/мин использовали партии образцов ПТФЭ-РМ/g-$SiO_2$ диаметром 10 мм и длиной рабочей части от 10 до 15 мм, в количестве до 10 шт.

Как следует из результатов деформационных испытаний, введение наполнителя в диапазоне концентраций 0,01 – 1,0% (вес.) практически не влияет на вид зависимости «напряжение - деформация» для композита ПТФЭ-РМ/g-$SiO_2$. Некоторое уменьшение прочности и модуля упругости на сжатие (Е’) было зафиксировано при содержании наполнителя 0,01 – 0,1% (вес.).

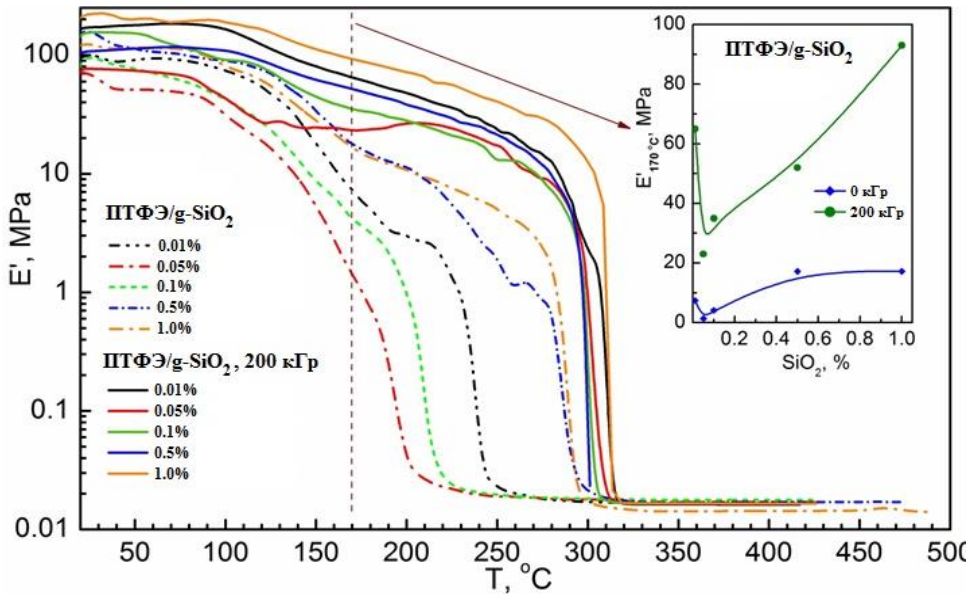



Рис. 1 – Температурная зависимость модуля упругости исходной композиции и радиационно-модифицированного в расплаве до дозы 200 кГр композита ПТФЭ/g-$SiO_2$, содержащего различные концентрации наполнителя

Анализ результатов измерений исходного и облученного ПТФЭ/g-$SiO_2$ методом ДМА (рисунок 1) показывает, что «зелёный» диоксид кремния может рассматриваться как структурирующая добавка как для исходного полимера, так и γ-облученного в расплаве ПТФЭ. В согласии с результатами деформационных испытаний, наблюдается снижение величины Е’ при низких концентрациях

наполнителя (<0.05%). Дальнейший рост содержания наполнителя приводит к увеличению E'. Радиационная обработка приводит только к возрастанию E' для всех изученных концентраций g-$SiO_2$. При этом вид концентрационной зависимости не изменяется.

Таким образом, результаты проведённого исследования позволяют сделать вывод, что структурные изменения в ПТФЭ-РМ, происходящие в результате ввода частиц «зелёного» диоксида кремния при содержаниях от 0,01% до 1,0% (вес.) не оказывают значительного влияния на деформационно-прочностные свойства радиационно-модифицированного ПТФЭ.

Настоящее исследование было проведено при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 17-07-00524).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. *Стрелко В.В., Швец Д.И., Картель Н.Т. и др*. Радиационно-химические процессы в гетерогенных системах на основе дисперсных окислов / под ред. В.В. Стрелко и А.М. Кабакчи. М.: Энергоиздат, 1981. 120 с.

2. *Рашковский А.Ю., Политова Е.Д., Меркушкин А.О. и др*. // Безопасность в техносфере. 2018 (в печати).

3. *Кириллина Ю.В., Лазарева Н.Н., Слепцова С.А. и др*. // Высокомолекулярные соединения. 2016. Т. 58. № 1. С. 82.

**********

## УСТОЙЧИВОСТЬ К ГИДРОЛИЗУ РАЗЛИЧНЫХ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ТЕРМОСТОЙКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИИМИДОВ

**Быкова Е.Н., Гофман И.В., Власова Е.Н., Иванькова Е.М.**

*Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокомолекулярных соединений РАН,*

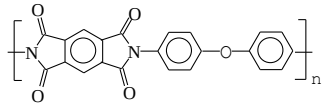
bykova.elena.n@gmail.com

SUSTAINABILITY TO HYDROLYSIS OF VARIOUS COMPOSITE FILMS BASED ON THERMO-RESISTANT AROMATIC POLYIMIDES

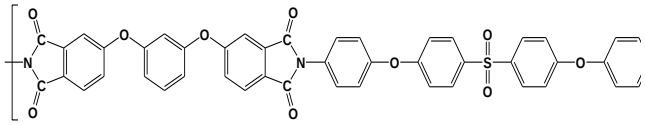
В настоящее время наблюдается стремительное развитие полимерной науки в области разработки и исследования свойств новых полимер-неорганических нанокомпозиционных материалов [1-3]. Однако, несмотря на очевидные успехи, достигнутые в работах этого направления, к настоящему моменту есть ряд вопросов и проблем, которые оставались до сих пор вне поля зрения исследователей. И одним из таких практически неисследованным вопросом остается характеризация гидролитической стабильности нанокомпозитных пленочных материалов, полученных в результате введения углеродных наночастиц в матрицу полимера.

Целью работы являлось получение систематической информации о влиянии углеродных наночастиц различного типа, вводимых в термостойкие ароматические полиимидые пленки (ПИ) различной химической структуры, на устойчивость полученных пленочных материалов к длительному действию активных гидролизующих сред.

В качестве полимеров, на основе которых формировали нанокомпозитные пленки, использовали поли-4-4'-оксидифениленпиромеллитимид (ПИ-1) и поли-1,3-бис(3',4-дикарбоксифенокси)бензол[4,4'-бис(4'-N-фенокси)дифенилсульфон]имид (ПИ-2):



ПИ-1



ПИ-2

Эти ПИ существенно различаются по строению элементарного звена и конформационной структуре макроцепей, что позволяет сделать достаточно широкие выводы на основе результатов наших исследований.

Для получения нанокомпозитных пленочных материалов на основе ПИ в растворы форполимеров были введены различные углеродные наночастицы - наноконусы/диски, нановолокна, обработанные

и необработанные нанотрубки. Нанотрубки обрабатывали в концентрированной азотной кислоте [4]. Гидролиз пленок проводили в концентрированном (30 %) растворе щелочи NaOH.

Данное исследование включало в себя изучение изменения механических и термических характеристик исследуемых пленок ПИ и нанокомпозитов на их основе при длительном воздействие гидролитически активной среды (щелочной раствор).

Проведенное исследование показало перспективность введения углеродных наночастиц в матрицу ароматического ПИ как способа приготовления новых нанокомпозиционных материалов, характеризующихся высокими механическими и термическими характеристиками в сочетании с высоким уровнем гидролитической стабильности. Однако, как показали наши исследования, следует с осторожностью относиться к выбору полимерной матрицы и наночастиц для формирования нанокомпозитов. Так нанокомпозиты, полученные в результате введение наночастиц в полимерную матрицу ПИ-1, в отличие от нанокомпозитов на основе ПИ-2, характеризуются пониженной стабильностью свойств в процессе воздействия гидролитически активных сред по сравнению с ненаполненными пленками матричного ПИ. Более того, нанокомпозитные пленки на основе ПИ-1 полностью деструктируют в результате гидролиза в среднем в 2-5 раз быстрее, чем ненаполненные пленки (в зависимости от типа наночастиц).

Причиной выявленных различий в уровне гидролитической стойкости исследованных матричных и нанокомпозитных пленок является наличие некоторого количества избыточного свободного объема. В ряде случаев введение наночастиц в матрицу ПИ-1 привело к увеличению избыточного свободного объема. Это предположение полностью подтверждается результатами денситометрических исследований и электронными микрофотографиями хрупких сколов исследуемых нами нанокомпозитных пленок, которые демонстрируют наличие пор на межфазовых границах полимер-наночастица. Показано, что по мере увеличения избыточного свободного объема наблюдается более интенсивное распространение гидролизующего агента в объеме пленки в процессе ее выдержки в щелочной среде и, соответственно, более глубокое деструктивное воздействие на материал.

Таким образом, интенсивность процессов деструкции полиимидных и нанокомпозиционных материалов на их основе под действием гидролизующих сред можно варьировать в широких пределах не только за счет оптимизации химической структуры этих полимеров, но и за счет повышения средней плотности упаковки.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 18-13-00305*.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. T.R. Crompton// Smithers Information Ltd., 2014.
2. *Hussain F., Hojjati M., Okamoto M., Gorga R. E.* // J. Compos. Mat. 2006. V 40. N 17. P. 1511-1575.
3. *Kasgöz H., Durmus A.*// Polym. for Adv. Technol. 2008. V. 19. N 7. P. 838-845.
4. Гофман И.В. Абалов И.В., Власова Е.Н., Гойхман М.Я., Zhang B. // Химические волокна. 2015, № 4, 14-22.

**********

## ВЫБОР МАТЕРИАЛОВ И ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ НАГРЕВАТЕЛЕЙ ЗЕРКАЛ КОСМИЧЕСКОГО ТЕЛЕСКОПА УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ДИАПАЗОНА

**Алексеев С.В.[1], Баженова О.П.[1], Демина В.Д.[1], Рыжиков И.А.[2], Гусев А.В.[2], Богачев В.А.[1]**
*[1] АО «НПО Лавочкина», Химки, Россия*
*[2] Институт теоретической и прикладной электродинамики РАН, Москва, Россия*
*metall@laspace.ru*

## THE CHOICE OF MATERIALS AND MANUFACTURING TECHNOLOGIES HEATERS ULTRAVIOLET SPACE TELESCOPE MIRRORS

Alekseev S.V., Bazhenova O.P., Demina V.D., Ryzhikov I.A., Gusev A.V., Bogachev B.A.

For correct operation of the optical system must be consistency geometric dimensions of its constituent elements and to ensure a minimum level of deposited sediment on its own outer atmosphere of the spacecraft (the deposition takes place primarily on cold surfaces). Thus, the question arises of heaters for the development of the telescope mirrors, providing uniform heating them in a predetermined temperature range.

At the same time, the main task in the development of these heaters is the hard choice of materials for

the manufacture of the nature of the evolution of gas, since this type of heater is located in the immediate vicinity of the telescope mirrors, and the fallout from such objects fall on the mirror surface in the first place. Since the telescope operates in the ultraviolet spectrum, even a small gas emission from the elements, which are close to the mirror, the telescope would expose the threat of job: on the mirror of a thin, invisible to the human eye, the film, which will be reflected UV radiation from the mirror. Therefore, special requirements apply to molecular contamination in the choice of material and design of the heater.

В настоящее время идет разработка международного проекта «Спектр-УФ» («Всемирная космическая обсерватория – ультрафиолет», ВКО-УФ). Задача этого космического аппарата – исследование Вселенной в ультрафиолетовом (УФ) диапазоне (110 - 320 нм), который недоступен для наблюдений с использованием наземных инструментов.

В состав космического аппарата входит телескоп Т-170М с большой разрешающей способностью, основной рабочий инструмент ВКО-УФ для работы в ультрафиолетовом участке электромагнитного спектра. Телескоп оснащён главным зеркалом диаметром 1,7 м и вторичным - 0,4 м, спектрографами и камерами для построения высококачественных изображений в видимом и УФ диапазоне.

Для корректной работы оптической системы необходимо как постоянство геометрических размеров элементов ее составляющих, так и обеспечение минимального уровня осаждаемых продуктов собственной внешней атмосферы космического аппарата (осаждение происходит первоначально на холодные поверхности). Таким образов, встает вопрос разработки нагревателей зеркал телескопа, обеспечивающего равномерный их подогрев в заданном температурном диапазоне.

Одновременно, главной задачей при разработке данных нагревателей стал жесткий выбор материалов для изготовления по характеру газовыделения, так как этот тип нагревателей находится в непосредственной близости от зеркал телескопа, и продукты газовыделения от таких объектов попадают на поверхность зеркала в первую очередь. А так как телескоп работает в ультрафиолетовом спектре, то даже небольшое газовыделение из близко находящихся от зеркал элементов, подвергнет угрозе работу телескопа: на зеркале образуется тонкая, невидимая человеческому глазу, пленка, которая не даст отразиться ультрафиолетовому излучению от зеркала. Допустимое теоретически возможное загрязнение (пленка на зеркале) для удовлетворительной работы телескопа составляет не более $1\times10^{-7}$ г/см$^2$. Поэтому при выборе материала и конструкции нагревателя особые требования предъявляются к газовыделению составляющих материалов.

Так как композиции, используемые ранее, на основе органических материалов имеют повышенное газовыделение, стало необходимым проработать возможность изготовления электрических нагревателей многослойного пленочного типа на основе неорганических материалов, изготовленных таким образом, что бы окончательная композиция обеспечивала минимальное газовыделение.

Было принято решение, что конструкция нагревателя должна представлять собой металлическую высокотеплопроводную подложку для равномерного распределения температурного поля, на которую последовательно нанесены тонкие слои диэлектрика, токопроводящего слоя и окончательного диэлектрического защитного слоя.

Помимо минимального газовыделения, материалы нагревателя должны обладать близкими коэффициентами линейного расширения, стабильностью удельного сопротивления $\rho$, т.е. низкий температурный коэффициент ТК$\rho$. Токопроводящий слой должен иметь постоянные характеристики во времени. Материалы нанесенных слоев должны иметь хорошую адгезию к подложке.

В процессе работы были опробованы и испытаны разные варианты композиций. В результате проведенных испытаний были получены и проанализированы электрические характеристики опытных образцов. С учетом технологичности изготовления была выбрана определенная композиция, отработана технология её изготовления.

Приведены результаты автономных испытаний нагревателей по исследованию влияния пониженного давления и высоких и низких температур.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. Справочник. Физические величины. М.: Энергоатомиздат - 1991. – 1234 с.

2. С.С. Горелик, М.Я. Дашевский. Материалы для производства изделий электронной техники. М.: Высшая школа - 1987. – 575 с.

3. Б.В. Ткачук, В.М. Колотыркин. Получение тонких полимерных пленок из газовой фазы. М.: Химия -1977. – 585 с.

4. Н.Г. Дроздов, Н.В. Никулин. Электроматериаловедение. Учебник для проф.-техн. учебных заведений и подготовки рабочих на производстве. Изд. 4-е, перераб. и доп. М.: Высшая школа - 1973. -312 с.

5. С.С. Горелик, М.Я. Дашевский. Материаловедение полупроводников и диэлектриков: Учебник для вузов. М.: Металлургия -1998. -547 с.

**********

## КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ $Si_3N_4$/SiC С ДОБАВКОЙ АЛЮМИНАТОВ КАЛЬЦИЯ

**Лысенков А.С.[1], Ким К.А.[1], Титов Д.Д.[1], Фролова М.Г.[1], Каргин Ю.Ф.[1], Перевислов С.Н.[2], Томкович М.В.[3], Мельникова И.С.[4]**

*[1]Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия*

*[2]Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия*

*[3]Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе РАН), Санкт-Петербург, Россия*

*[4]Государственный научно-исследовательский институт гражданской авиации, Москва, Россия*

## COMPOSITE MATERIAL $Si_3N_4$/SiC WITH CALCIUM ALUMINATE ADDITIVE

Lysenkov A.S.[1], Kim K.A.[1], Titov D.D.[1], Frolova M.G.[1], Kargin Yu.F.[1], Perevislov S.N.[2], Tomkovich M.V.[3], Melnikova I.S.[4]

The aim of this work was to obtain $Si_3N_4$/SiC composites, where silicon nitride served as the matrix, and the silicon carbide content varied from 3 to 50 % by weight. To reduce the sintering temperature (hot pressing) of the ceramic, a sintering additive of calcium aluminate eutectic. The charge was prepared as follows. The silicon nitride powder was mixed with 10 wt. % sintering calcium aluminate. Then the charge was added over 100 % of silicon carbide in an amount of 3, 5, 7, 10, 15, 20 and 50 % by weight in a planetary mill. Ceramic materials were obtained by hot pressing at a temperature of 1650°C, a pressure of 30 MPa, for 60 minutes in an atmosphere of $N_2$. The highest properties were achieved on the material with 10% wt. SiC: density of 3.16 g/cm$^3$, bending strength 650 MPa, microhardness 22 GPa.

Керамика на основе нитрида и карбида кремния характеризуется высокими механическими, термомеханическими, трибологическими свойствами, а именно высокой твердостью, износостойкостью, теплопроводностью, жаростойкостью и низкими плотностью и КТР. Кроме того, они сохраняет уровень физико-механических свойств до высоких температур (≥ 1500°C), благодаря чему эти материалы представляют большой интерес для различных областей инженерного применения [1, 2]. Наиболее ценные свойства карбида и нитрида кремния связаны с тем, что в этих материалах доминирует ковалентный тип связи, также материалы характеризуются низким коэффициентам самодиффузии, что приводит к плохой спекаемости керамики на их основе. Для хорошего уплотнения материалов на основе нитрида и карбида кремния используют спекающие добавки [3-5]. Также существует большая группа композитов с матрицей $Si_3N_4$ или SiC и включениями второй фазы, которые улучшают свойства: твердость, теплопроводность, прочность на изгиб и вязкость разрушения [6-8]. В качестве добавок, в основном используют оксиды, такие как смесь оксида алюминия и оксида иттрия в соотношении 3:2, соответствующем составу с самой низкой температурой эвтектического плавления (1826°C) в системе $Y_2O_3$–$Al_2O_3$ [9-13], что позволяет спекать в высокотемпературной печи материалы на основе SiC с небольшим перегревом оксидов, для повышения их текучести, при температуре 1930°C.

Целью данной работы являлось получение композиционных материалов $Si_3N_4$/SiC, где в качестве матрицы выступал нитрид кремния, а содержание карбида кремния варьировалось от 3 до 50 % мас.

Для снижения температуры спекания (горячего прессования) керамики использовали спекающую добавку алюминатов кальция эвтектического состава с температурой плавления 1600°C [14].

В качестве исходного компонента использовали коммерчески доступный порошок нитрида кремния (ООО «Плазмотерм»), промышленный порошок карбида кремния – производства ООО «Волжский абразивный завод».

Спекающую добавку получали методом твердофазового синтеза из рассчитанных по соотношению исходных реактивов $Al(OH)_3$ (марка ХЧ) и $CaCO_3$ (марка ХЧ).

Шихту готовили следующим образом. Смешивали порошок нитрида кремния с 10 мас. % спекающей добавки алюмината кальция. Затем в шихту добавляли сверх 100 % карбид кремния в количестве 3, 5, 7, 10, 15, 20 и 50 % мас. Порошки смешивали в планетарной мельнице в среде изопропилового спирта в течение 30 мин, затем высушивали и гранулировали. Из полученной шихты

методом полусухого прессования формовали образцы в виде дисков диаметром 25 мм. Керамические материалы получали методом горячего прессования при температуре 1650 °С, давлении 30 МПа, в течении 60 мин в атмосфере $N_2$.

Наивысшие свойства достигнуты на материале с 10 % мас. SiC: плотность 3,16 г/см$^3$, прочность при изгибе 650 МПа, микротвердость 22 ГПа.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 18-33-00383.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. *Шевченко В. Я., Баринов С. М.* Техническая керамика // М. Металлургия, 1986. 277 с.

2. Огнеупоры и их применение // Под ред. Я. Инамуры. Перевод с яп. А.А. Тихонова. М. Металлургия. 1984. 446 с.

3. *Peter Tatarko, Monika Kašiarová, JánDusza, Pavol Šajgalík*. Influence of rare-earth oxide additives on the oxidation resistance of $Si_3N_4$–SiC nanocomposites // *J. Eur. Cer. Soc.* 2013. *V. 33. № 12*. P. 2259-2268.

4. *Perevislov S.N. Nesmelov D.D.* Properties of SiC and $Si_3N_4$ based composite ceramic with nanosize component // Glass and Ceramics. 2016. V. 73. № 7–8. P. 249–252.

5. *Perevislov S.N. Mechanism of liquid-phase sintering of silicon carbide and nitride with oxide activating additives // Glass and Ceramics.* 2013. V. 70. *№ 7–8.* P. 265–268.

6. H. Endo, M. Ueki, H. Kubo, “Microstructure and mechanical properties of SiC-TiC composites”, J. Mater. Sci. 1991. V. 26. P. 3769–3774.

7. *Kyeong-Sik C., Young-Wook K., Heon-Jin C., June-Gunn L.* SiC-TiC and SiC-$TiB_2$ composites densified by liquid-phase sintering // J. Mater. Sci. 1996. V. 31. P. 6223–6228.

8. *Kornaus K., Grabowski G., Raczka M., Zientara D., Gubernat A.* Mechanical properties of hot-pressed SiC-TiC composites // Proc. and App. of Cer. 2017. V. 11. № 4. P. 329–336ю

9. *Perevislov S.N., Lysenkov A.S., Titov D.D., Tomkovich M.V.* Hot-pressed ceramic SiC–YAG materials // Inorganic Materials. 2017. V. 53. № 2. P. 220–225.

10. *Santos C., Ribeiro S., Strecker K., Suzuki P.A., Kycia S., Silva C.R.M.* Crystallographic characterization of silicon nitride ceramics sintered with Y2O3–Al2O3 or E2O3–Al2O3 additions // *Ceram. Int.* 2009

*V. 35. № 1*. P. 289-293.

11. *Kim J-S., Schubert H., Petzow G.* Sintering of $Si_3N_4$ with $Y_2O_3$ and $Al_2O_3$ added by coprecipitation // *J. Eur. Cer. Soc.* 1989. *V. 5, № 5*. P. 311-319.

12. *Samanta A.K., Dhargupta K.K., De A.K, Ghatak. S.* SiC–YAG sintered composites from hydroxy hydrogel powder precursors // *Ceram. Int.* 2000. *V. 26. № 8*. P. 831-838.

13. *Candelario V. M., Nieto M.I., Guiberteau F., Moreno R., Ortiz A.L.* Aqueous colloidal processing of SiC with $Y_3Al_5O_{12}$ liquid-phase sintering additives // *J. Eur. Cer. Soc.* 2013. *V. 33. № 10*. P. 1685-1694.

14. *Каргин Ю.Ф., Лысенков А.С., Ивичева С.Н., Захаров А.И., Попова Н.А., Солнцев К.А.* МИКРОСТРУКТУРА И СВОЙСТВА КЕРАМИКИ ИЗ НИТРИДА КРЕМНИЯ С ДОБАВКАМИ АЛЮМИНАТОВ КАЛЬЦИЯ // Неорган. материалы. 2010. Т. 46. № 7. С. 892-896.

**********

## КЕРАМИЧЕСКИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИКАРБОСИЛАНА И УГЛЕРОДНОГО АРМИРУЮЩЕГО НАПОЛНИТЕЛЯ

**Королёв А.П., Жигалов Д.В., Щербакова Г.И., Блохина М.Х., Воробьёв А.А.**

*ГНЦ РФ «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений»*

*105118, Москва, Шоссе Энтузиастов, 38*

korolev-job@mail.ru

CERAMIC COMPOSITE MATERIALS BASED ON POLYCARBOSILANE AND CARBON REINFORCED FILLER

The possibility of preparing samples of a ceramic composite material based on polycarbosilane and carbon reinforced filler by the PIP method is considered. After 6-13 cycles of impregnation by vacuum infusion and pyrolysis, experimental samples were obtained, the residual porosity was not less than 10%. Physico-chemical properties of experimental samples were investigated by SEM, RSA methods

Композиционные материалы с керамической матрицей (ККМ) способны выдерживать высокие температуры в окислительных средах при сохранении физико-механических свойств. Они играют

особо важную роль при разработке новых узлов и агрегатов для изделий авиакосмической отрасли. Применение материалов типа C/SiC, SiC/SiC в горячих узлах перспективных изделий, например, камерах сгорания двигателей, рабочих аппаратах газовых турбин, газоходах, сопловых деталях вместо легированных термостойких сплавов позволяет повысить рабочие температуры в камере сгорания выше 1500°C.

Методом PIP – пропитка тканой преформы раствором или расплавом предкерамического полимера - поликарбосилана (ПКС), с последующим пиролизом были изготовлены керамокомпозиты типа C/SiC. Для достижения 10% остаточной пористости по PIP технологии проводили от 6 до 13 циклов пропитки/пиролиза, последовательным проведением следующих стадий:

1. пропитка преформы раствором предкерамического полимера;
2. удаление растворителя;
3. отверждение предкерамического полимера;
4. высокотемпературная обработка в инертной атмосфере (пиролиз).

Для формирования керамической матрицы композиционных материалов использовали поликарбосиланы с относительно высоким керамическим выход при пиролизе (55-70%).

Пиролиз проводили при температуре до 1100°C в инертной атмосфере (азот, аргон). После каждого цикла пиролиза определяли керамический выход (привес) карбидокремниевой керамики в экспериментальных образцах ККМ. Экспериментальные образцы исследовали методами СЭМ, РФА. Кроме того, методом СЭМ исследовали морфологию поверхности, сплошность и монолитность карбидокремниевой матрицы до и после выдержки образцов при 1000°C на воздухе (рис.1).

Использование поликарбосиланов с различными модифицирующими добавками в технологии получения керамоматричных КМ позволило получить керамику бинарного и более составов с равномерным на молекулярном уровне распределением элементов.

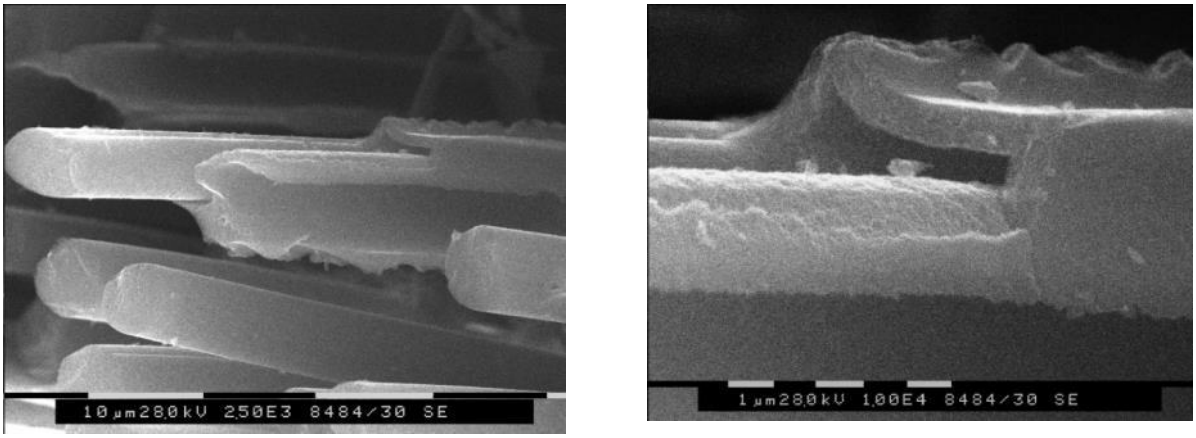



Рис.1 – Микрофотографии СЭМ образца керамического композиционного материала

**********

**ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ УРОВНЯ ЗАГРЯЗНЕНИЙ ОПТИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ СВЕТОРАССЕЯНИЯ**

**Сачков М.Е.[1], Баженова О.П.[2], Туровский А.И.[2], Власенко О.В.[1], Алексеев С.В.[2], Богачев В.А.[2]**

[1]Институт астрономии Российской академии наук «ИНАСАН», Москва, Россия

[2]АО «НПО Лавочкина», Москва, Россия

metall@laspace.ru

IMPACT ASSESSMENT OF THE OPTICAL ELEMENTS POLLUTION LEVEL ON LIGHT SCATTERING CHARACTERISTICS

Sachkov M.E., Bazhenova O.P., Turovskiy A.I., Vlasenko O.V., Alekseev S.V., Bogachev V.A.

The image quality degradation due to reflective mirror surfaces light scattering of space telescope (project WSO-UV), caused by particles pollution (dust particles) and molecular contamination of the reflective mirror surface at the ground and the full-scale operation of the telescope, remains a serious problem for the optical spectral range of 115 – 305 nm.

Thus, there is the task to evaluate the light scattering of the optical surfaces with different pollution levels, to build a relationship between the light scattering and the sediment thickness, and to find the

maximum permissible concentration and the sediment thickness that provides the performance of the target telescope tasks after the full-scale operation of the telescope.

Разрабатываемый Россией с большой международной кооперацией телескоп Т-170М проекта Спектр-УФ (международное название WSO-UV) [1] является созданием астрофизической обсерватории космического базирования с проведением исследований в УФ-диапазоне электромагнитного излучения.

Телескоп Т-170М представляет собой прецизионный крупногабаритный оптический прибор, полностью построенный на отражательной оптике. Назначение оптической системы телескопа – формирование изображений исследуемых космических объектов в фокальной поверхности телескопа, а также, на приемниках излучения научной аппаратуры телескопа Т-170М в спектральном диапазоне 115 – 600 нм.

Оптическая система телескопа Т-170М построена по двухзеркальной оптической схеме Ричи – Кретьена из двух гиперболических зеркал с нанесённым на их рабочие поверхности двухслойным функциональным (штатным) покрытием $Al+MgF_2$.

При работе с оптической системой телескопа возникают вопросы изменения ее характеристик в результате загрязнения зеркальных поверхностей.

При наземной эксплуатации телескопа (условия сборки и юстировки в цехах) присутствуют два вида загрязнений оптических поверхностей:

– загрязнение частицами (пыль);

– молекулярное загрязнение – плёнки от испарения и сублимации веществ на поверхности, десорбции из красок, изоляционных материалов проводов, пластмасс, термическое разложение материалов высокого молекулярного веса в вакуумных камерах при испытаниях.

При натурной эксплуатации (на орбите) присутствует только молекулярное загрязнение – осаждения в виде тонких пленок на всех элементах оптической системы, появляющиеся от собственной атмосферы космического аппарата [2].

Эти предполагаемые загрязнения на оптических поверхностях приводят к снижению характеристик оптики (коэффициента отражения), появлению дополнительного светорассеяния от плёнок с другими характеристиками преломления, появления интерференции и др.

Ухудшение качества изображения из-за рассеяния света на отражающих поверхностях зеркал, вызванного загрязнением частицами (пылинками) и молекулярным загрязнением отражающих поверхностей зеркал при наземной и натурной эксплуатации телескопа, остается серьезной проблемой для оптики спектрального диапазона 115 – 305 нм [3].

Таким образом, появляется задача оценить светорассеяние оптических поверхностей при разных уровнях загрязнений, выстроить взаимосвязь светорассеяния от толщины пленки, и найти предельно допустимую концентрацию и толщину осадка, обеспечивающую выполнение целевых задач телескопа при натурной эксплуатации и имитации сроков активного существования [4].

В обеспечение этого будет проведена имитация загрязнения в вакуумной камере и оценена зависимость характеристик светорассеяния от уровня молекулярного загрязнения для известного высокомолекулярного вещества.

Также будут проведены натурные испытания по экспонированию образцов-свидетелей зеркал телескопа в условиях цеха стенда сборки телескопа с целью выявить максимально допустимый уровень молекулярного загрязнения и загрязнения осажденными частицами, обеспечивающий целевые характеристики оптической системы телескопа.

Анализ результатов проведенных испытаний поможет разработать рекомендации по минимизации загрязнений рабочих поверхностей зеркал телескопа Т-170М на всех этапах эксплуатации, а также выпустить методику контроля характеристик светорассеяния при наземной эксплуатации зеркал.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Shustov B.; de Castro Ana I. Gomez; Sachkov M.; Moisheev A.; Kanev E.; Lopez-Santiago J.; Malkov O.; Nasonov D.; Perea GB.; Sanchez N., – WSO-UV progress and expectations (project), – Astrophysics and space science, v. 354, – p. 155-161.

2. Волобой А.Г., Вьюкова Н.И., Галактионов В.А., Ершов С.В., Летунов А.А., Потемин И.С. Аппаратно-программный комплекс для измерения светорассеивающих свойств поверхностей. – Москва, 2005. – 31 с.

3. Калашников Е.В., Калашникова С.Н., Томеев К.А., Исследование свойств поверхности при ее

загрязнении продуктами газовыделения полимерных композиционных материалов в вакуумных условиях, – Журнал технической физики, 2014, том 84, вып. 2. – с. 83–91.

4. Standard Practice for Angle Resolved Optical Scatter Measurements on Specular or Diffuse Surfaces, – Designation: E 1392 – 96 (Reapproved 2002).

**********

## КЕРАМИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА НА ОСНОВЕ ПОЛИКАРБОСИЛАНОВ

**Жигалов Д.В., Щербакова Г.И., Королёв А.П., Блохина М.Х., Воробьёв А.А.**

*ГНЦ РФ «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений»*

*105118, Москва, Шоссе Энтузиастов, 38*

Zhigalov@eos.su

CERAMIC FIBERS ON THE BASIS OF POLYCARBOSILANE

Polycarbosilanes (PCS) are well known preceramic organosilicon poly(oligo)mers, used for obtaining silicon carbide components of composite materials like SiC fibers, matrixes, binders, powders and coatings to make components of high-temperature (up to 1200°C or higher) oxidizing resistant ceramic composite materials for structural purposes. Researches of GNIIChTEOS have developed PCS synthesis technology and its modification by metals (Zr, Hf, Ta). Based on the as-received PCS by melt-spinning, oxidation curing and pyrolysis in vacuum or inert atmosphere SiC fibers, consisting of nanocrystalline β-SiC, amorphous SiCO phase and free carbon, were produced.

Поликарбосиланы (ПКС) являются предкерамическими кремнийорганическими поли(олиго)мерами, которые используют для получения компонентов (волокна, матрица, связующие, порошки, покрытия) композиционных материалов для изготовления SiC/SiC, C/SiC композитов (КМ). Такие КМ могут быть использованы в различных отраслях промышленности для изготовления ответственных теплонагруженных узлов и деталей, работающих в окислительных средах.

В ГНИИХТЭОС разработана технология синтеза ПКС [1].

Для получения ПКС используют доступные исходные продукты и типовое химическое оборудование. Отсутствуют процессы, проводимые под давлением выше 0,5 МПа, температуре выше 430°C. Без существенных изменений в техпроцесс возможна модификация ПКС различными металлами (Zr, Hf, Ta и др.). Синтезированные ПКС обладали волокнообразующими свойствами и были охарактеризованы физико-химическими методами: ИК, ЯМР ($^{1}$H, $^{13}$C, $^{29}$Si), ПЭМ, СЭМ, ТГА, ГПХ, элементный анализ.

Наиболее важным применением ПКС является получение на его основе керамических SiC волокон. Методом расплавного формования ПКС перерабатывали в полимерные волокна, далее проводили их термостабилизацию в атмосфере воздуха при температуре до 300°C. Последующим пиролизом в вакууме или аргоне при температуре до 1100-1300°C получены бескерновые керамические волокна. Бескерновые SiC волокна исследованы методами СЭМ и РФА. Дифрактометрически показано, что они состоят из β-SiC и аморфной SiCO фазы (рисунок 1). Прочность волокон при растяжении составила до 2100 МПа, диаметр волокон находился в диапазоне 8-25 мкм.

а) б)

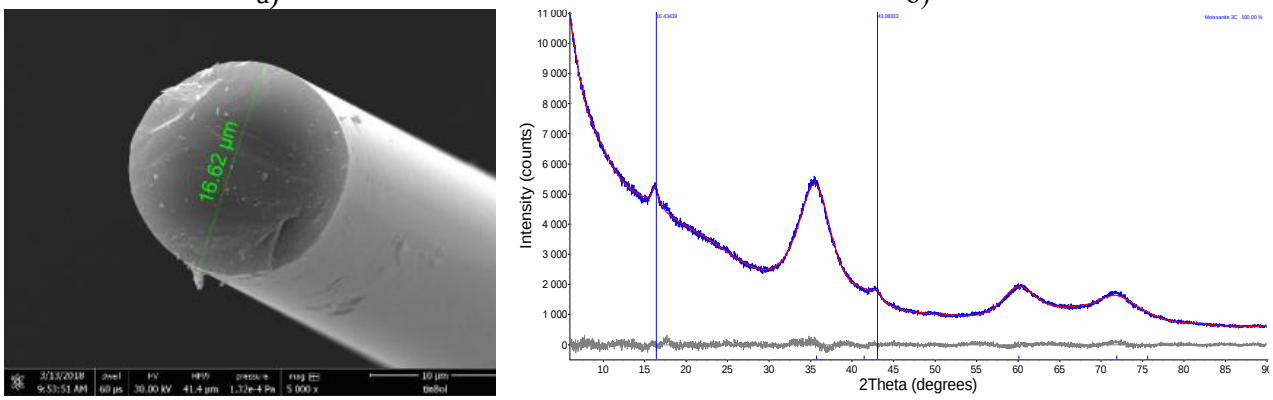



Рис. 1. Бескерновые SiC волокна. а – микрофотография СЭМ; б – дифрактограмма.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:
1 Пат. РФ 2108348, 1998. Цирлин А.М., Федорова Т.В., Флорина Е.К. и др. (Способ получения поликарбосилана).

**********

## РАЗРАБОТКА АЛГОРИТМА ОЦЕНКИ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

**Егоров Р. А.[1], Кузьмичев М. В.[1], Левкова Ю.В.[1], Ильинский А. В.[1], Краснов И.О.[2], Степанова К. А.[2]**

*[1]Университет ИТМО, г. Санкт-Петербург, Россия.*

*[2]Учреждение науки «Инженерно-конструкторский центр сопровождения эксплуатации космической техники», г. Санкт-Петербург, Россия.*

roman1465@yandex.ru

DEVELOPMENT OF THE ALGORITHM OF ESTIMATION OF PHYSICO-MECHANICAL CHARACTERISTICS OF CARBON-CARBON COMPOSITE MATERIALS

На сегодняшний день композиционные материалы находят все более широкое применение в различных отраслях промышленности. Композиционные материалы, армированные высокопрочными волокнами, позволяют обеспечивать значительно большие физико-механические характеристики по сравнению с однородными некомпозиционными материалами. Основные преимущества состоят в высокой теплостойкости, малой плотности, стойкости к тепловому удару и облучению.

Широкое применение в ракетно-космической и авиационной технике получили углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ) [1]. Материалы данного типа являются композицией из углеродного армирующего каркаса и углеродной наполняющей матрицы. Сочетание многообразия возможных вариантов армирования УУКМ и технологий получения компонентов, позволяет создавать различные УУКМ с широким спектром эксплуатационных свойств. Более того, УУКМ используются в наиболее ответственных узлах и изделиях ракетно-космической техники: элементах теплозащиты, соплах и насадках сопел жидкостных ракетных двигателей, уплотнительных элементах турбонасосных агрегатов, работающих как при сверхвысоких (до 3000 °С), так и сверхнизких (до минус 273 °С) температурах. Сами эти материалы являются весьма дорогостоящими, а их безотказная работа является одним из определяющих условий для надежной и безопасной эксплуатации космической техники в целом.

Однако, в отличие от однородных материалов, УУКМ обладают сложной гетерогенной структурой, наличием нескольких направлений армирования, разными свойствами матрицы и волокна, большим количеством границ их раздела. Наличие столь сложной структуры, с одной стороны, позволяет достигать высоких свойств, с другой стороны, обусловливает необходимость контроля их физико-механических характеристик, как на этапах их изготовления, так и в процессе эксплуатации. Более того, несовершенство изначального сырья и многоэтапность процесса изготовления армирующих углеродных стержней приводит к возникновению в них дефектов.

Отсюда возникает необходимость контроля физико-механических характеристик КМ.

Одним из способов неразрушающего контроля, обладающим достаточно большой универсальностью является метод динамического индентирования (ДИ). Данный способ, с развитием вычислительных устройств, приобретает все более новые возможности, в том числе портативность приборной реализации.

В области разработки приборов ДИ в мире совершен ряд достижений, однако в настоящее время, не существует отечественного аналога таких приборов. Для его создания необходимо разработать единый алгоритм обработки результатов ДИ, получаемых с первичного преобразователя.

Реализация алгоритма производилась в вычислительной среде MATLAB. В качестве первичного преобразователя (источника первичного сигнала) использовался преобразователь, входящий в состав прибора ДИ «ИСПГ-1», разработанного в ИПФ НАН Беларуси. Проведен сравнительный анализ результатов работы алгоритма с результатами программного обеспечения прибора ИСПГ-1.

Целью данной работы является повышение точности оценки физико-механических характеристик углерод-углеродных композиционных материалов методом динамического индентирования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:
1. ГОСТ Р 56474-2015 Системы космические. Контроль неразрушающий физико-механических

свойств материалов и покрытий космической техники методом динамического индентирования. Общие требования. – М.: Издательство стандартов, 2015 – 12 с.

**********

## ОСОБЕННОСТИ ПРОВЕДЕНИЯ УЛЬТРАЗВУКОВОГО КОНТРОЛЯ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ И УГЛЕРОД-КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

**Кормильцева М.Ф[1,2]., Котовщиков И.О.[1,3], Могутов Т.С.[1,2], Николаев В.С.[1,2]**

*[1] – Университет ИТМО, [2] – ООО «НТЦ «Эталон», [3] – ООО «Локус», 197046 Санкт-Петербург, ул. Малая Посадская, 30*

PECULIARITIES OF ULTRASONIC CONTROL OF NON-METALLIC MATERIALS BASED ON CARBON-CARBON AND CARBON-CERAMIC COMPOSITE MATERIALS

В настоящее время композиционные материалы находят все большее применение в различных отраслях. Одними из представителей композиционных материалов являются углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ). УУКМ представляют собой гетерофазную систему, состоящую из армирующих компонентов и углеродной матрицы.

Углеродные композиционные материалы получили широкое распространение в ракетно-космической и авиационной технике благодаря своим уникальным свойствам: жаростойкости, эрозионной стойкости, низкой плотности. УУКМ применяются в качестве тормозных дисков в авиационных тормозах, соплах ракетных двигателей, пресс-формах, тиглях, роторах турбин, трубах высокого давления, подшипниках скольжения и т.д. Изделия из УУКМ являются сложными и ответственными объектами, поэтому к качеству материалов и изделий предъявляют повышенные требования.

При изготовлении и эксплуатации в материалах и изделиях из УУКМ возникают неоднородности, несплошности и дефекты, которые оказывают существенное влияние на прочностные характеристики материала и надежность изделий, а также определяют физические ограничения на применение методов и средств неразрушающего контроля. Отсутствие четко сформулированной нормативно-документационной базы затрудняет проведение контроля качества УУКМ.

В процессе совершенствования методов изготовления УУКМ, устанавливаются новые критерии оценки качества и минимальные размеры дефектов, подлежащих выявлению. Очевидно, что распространенный и применяемый теневой метод ультразвукового контроля качества позволяет выявлять дефекты размеров порядка диаметра пьезоэлемента. В настоящее время существует задача разработки новых идей, методов и средств, а также их метрологического и нормативного обеспечения.

**********

## САМОСРАСТРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ КЕРАМИКИ В СИСТЕМЕ $Me^{IV}$-$Me^{VI}$-B-Si

**Лемешева М.В.[1], Погожев Ю.С.[1], Бондарев А.В.[1], Левашов Е.А.[1], Вершинников В.И.[2], Тимофеев И.А.[3], Волкова В.А.[3]**

*[1]Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия*

*[2]Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, Черноголовка, Россия*

*[3]Открытое акционерное общество «Композит», Королев, Россия*

*lemescheva.margarita@yandex.ru*

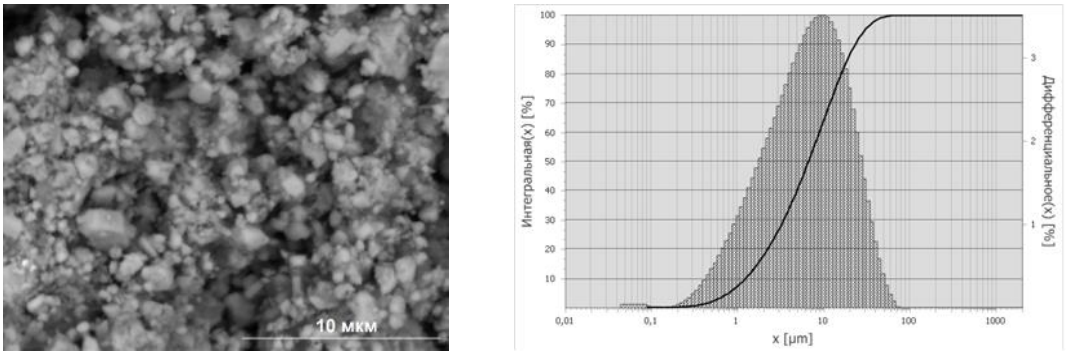
SELF-PROPAGATING HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS OF MULTICOMPONENT CERAMICS IN THE $Me^{IV}$-$Me^{VI}$-B-C SYSTEM

Two technological schemes for production of nanomodified boride-silicide ceramic powders in the Zr(Hf)-Si-B-Mo system by SHS process were considered: synthesis of elements and magnesium-thermic reduction from oxide raw materials. The features of structure formation of synthesized products were studied. It was shown that the main phases were silicides and borides of transition metals. Powders were characterized by a submicron composite structure. Using SEM and TEM methods, it was established that the grain size of boride and silicide did not exceed 1-2 μm and 2–4 μm, respectively. Also, it was found that

there were eutectic colonies of $Me^{IV}$-$MoSi_2$ with a size of 50-300 nm inside the grains of $MoSi_2$.

Материалы на основе боридов переходных металлов $Me^{IV}$ (Zr, Hf) являются перспективными благодаря уникальной комбинации их свойств. Например, диборид циркония имеет высокую температуру плавления (3245 °C) и теплопроводность (57.9 Вт/(м·K)), низкий коэффициент теплового расширения ($5{,}9\times10^{-6}$ $°C^{-1}$) [1], высокую твердость (22 ГПа) [2], прочность (до 565 МПа) [3] и жаростойкость (свыше 1500 °C) [4]. Керамику на основе боридов $Me^{IV}$ легируют Mo и Si для получения фазы $MoSi_2$, которая обладает высокой стойкостью к окислению и может длительно сохранять работоспособность при температурах порядка 1650 °C [5]. При окислении $ZrSi_2$, присутствующего в составе керамики, формируется стекловидная фаза $ZrSiO_4/SiO_2$ [6], которая выступает в качестве диффузионного барьера, препятствуя проникновению кислорода вглубь материала, а наличие бора приводит к формированию боросиликатного стекла, обладающего эффектом самозалечивания образующихся в процессе окисления трещин. Данная керамика является перспективной в производстве теплонагруженных элементов конструкций, работающих в условиях высокотемпературного воздействия окислительных газовых потоков. Эффективным способом получения такой керамики $Me^{IV}$-$Me^{VI}$-B-Si является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [7-14].

В настоящей работе композиционные порошки различных составов с варьированием концентрации основных элементов (Zr, Hf, Mo, Si, B) были получены прямым синтезом из элементов, а также по технологии магнийтермического восстановления из оксидов. Микроструктуру и состав полученных порошков изучали методами сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионной спектроскопии и рентгеноструктурного фазового анализа. Исследования тонкой структуры проводили на просвечивающем электронном микроскопе. Гранулометрический состав порошков определяли на лазерном анализаторе размера частиц.

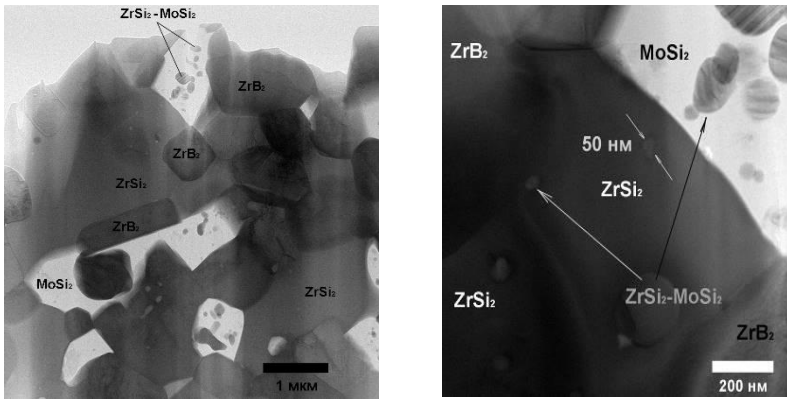



(а) (б)

Рис. 1-Типичная микроструктура порошков в системе MeIV-MeVI-B-Si (а) и фракционный состав (б)

Основными фазовыми составляющими полученных СВС-порошков являются силициды и бориды переходных металлов. Порошки характеризуются гомогенной, композиционной и мелкодисперсной структурой (рисунок 1а). Дифференциальное распределение частиц по размеру имеет один максимум (рисунок 1б) со средним размером фракции около 10 мкм.

Каждая частица полученного порошка представляет собой микрокомпозит, сотоящий из боридных и силицидных зёрен размером 1-2 мкм и 2-4 мкм, соответственно. При этом внутри зерен дисилицида молибдена образуются эвтектические колонии типа $Me^{IV}Si_2$–$MoSi_2$ размером 50–300 нм (рисунок 2).




(а) (б)

Рис. 2 – Светлопольные изображения тонкой структуры (а) и наноразмерных выделений (б) в композиционном порошке $ZrB_2$-$ZrSi_2$-$MoSi_2$

Порошковые композиции использованы в технологии пропитки углерод углеродных материалов с целью формирования углерод керамических каркасов, стойких к воздействию высокоэнтальпийных потоков окислительных газов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014—2020 годы», Соглашение о предоставлении субсидии № 14.578.21.0227, уникальный идентификатор проекта RFMEFI57817X0227.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. *Sonber J.K., Murthy T.S.R.Ch., Subramanian C.et al.* // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2011.V.29, P.21.
2. *Wang T., Liu Y., Zhang T. et al.* // J. Mater. Sci. Technol. 2012. V. 28, P. 981.
3. *Neuman E. W., Hilmas G. E., Fahrenholtz W. G.* // Ceram. Int. 2017. V. 43. P. 6942.
4. *Saunders T., Grasso S., Reece M. J.* // J. Alloys Compd. 2015. V. 653. P. 629.
5. *Niu F., Wang Y., Abbas I. at al.* // Ceram. Int. 2017. V. 43. P. 3238.
6. *J. Wei Wen-Cheng, Wu.Tsung-Ming* // Carbon. 1994. V. 32. P. 605.
7. *Aminikia B.* // Powder Technol. 2012. V. 232. P. 78.
8. *Mossino P., Deorsola F.A., Vallauri D., Amato I.* // Ceram. Int. 2004. V. 30. P. 2229.
9. *Subrahmanyam J., Vijayakumar M.* // J. Mater. Sci. 1992. V. 27. P. 6249.
10. *Levashov E.A., Mukasyan A.S. et al.* // Int. Materials Reviews. 2017. V. 62. P. 203.
11. *Borovinskaya E. I., Gromov A., Levashov E. et al.* Elsevier, 2017, 466 p.
12. *Яцюк И.В., Погожев Ю.С., Левашов Е.А. и др.* // Изв. вузов. ПМиФП. 2017. № 1. С. 29.
13. *Яцюк И.В., Потанин А.Ю., Рупасов С.И. и др.* // Изв. вузов. Цветная металлургия. 2017. № 6. С. 63.
14. *Pogozhev Y.S., Iatsyuk I.V., Levashov E.A. et al.* // Ceram Int. 2016. V. 42. P. 16758.

**********

## ТВЕРДЫЕ СПЛАВЫ С ИЕРАРХИЧЕСКОЙ И ОСОБО ОДНОРОДНОЙ СТРУКТУРОЙ ДЛЯ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ ПОРОДОРАЗРУШАЮЩЕГО ИНСТРУМЕНТА РАБОТАЮЩЕГО В УСЛОВИЯХ АРКТИКИ

**Авдеенко Е.Н., Зайцев А.А., Сидоренко Д.А., Коняшин И.Ю., Левашов Е.А.**
*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, Ленинский проспект, 4, Москва, Россия*
avdeenko.misis@mail.ru

HARDMETALS WITH HIERARCHICAL AND EXTRA HOMOGENEOUS STRUCTURE FOR A NEW GENERATION MINING TOOLS WORKING IN THE ARCTIC REGIONS CONDITIONS

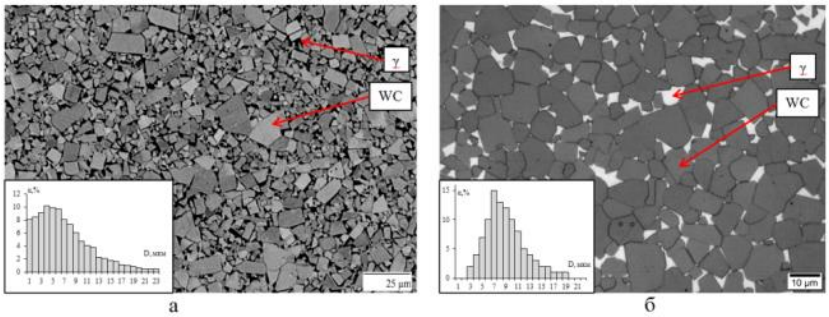
Добыча полезных ископаемых в Арктической зоне является приоритетной научно-технической задачей, так как в данным регионе России находится около 10% активных мировых запасов никеля,

около 19% металлов платиновой группы, более 25 % запасов редкоземельныхметаллов РФ и др. Основным инструментом для добычи полезных ископаемых в шахтных рудниках являются горные резцы для резания горных пород и руд с твердосплавными вставками, который во время работы испытывает многоцикловые ударные, сжимающие и изгибающие нагрузки, а также подвергается интенсивному абразивному износу. Климатической особенностью Арктического региона являются пониженные (до минус 60 °С) температуры, что является причиной снижения пластичности и трещиностойкости твердых сплавов, а также исключается использование водяного охлаждения. Поэтому повышение механических и эксплуатационных свойств инструмента является первоочередной задачей для эффективной работы в условиях Арктики. Механические свойства и износостойкость твердых сплавов можно варьировать в широком интервале либо за счет изменения содержания кобальта, либо влияя на средний размер зерна карбидной фазы. Однако данные традиционные приемы не позволяют одновременно увеличить износостойкость и трещиностойкость твердого сплава, поскольку трещиностойкость $K_{1c}$ обратно пропорциональна износостойкости I ($K_{1}c = a/I$, где a – коэффициент пропорциональность) [1].

Перспективным способом повышения механических свойств крупнозернистых твердых сплавов является наномодифицирование кобальтовой связки путем рационального легирования и выделения избыточной фазы. В действующих стандартах зарубежных стран большинство сплавов WC–Co содержат небольшие количества TaC. Авторы работы [2] на основании термодинамических расчетов методом функционала электронной плотности показывают, что в сплавах системы Ta-Co возможно образование дисперсных выделений состава $Co_xTa_y$. Формирование подобных высокомодульных нановыделений могут приводить к торможению дислокационного фронта и повышению прочности сплава.

Роста трещиностойкости и прочности также можно добиться путем создания сплава с узким распределением зерен карбидной фазы [3]. В настоящей работе для получения узкофракционного порошка карбида вольфрама зернистостью 5 – 15 мкм использовался порошок марки WC40 производства АО «Компания «Вольфрам» (Россия) со средним размером частиц 40 мкм.

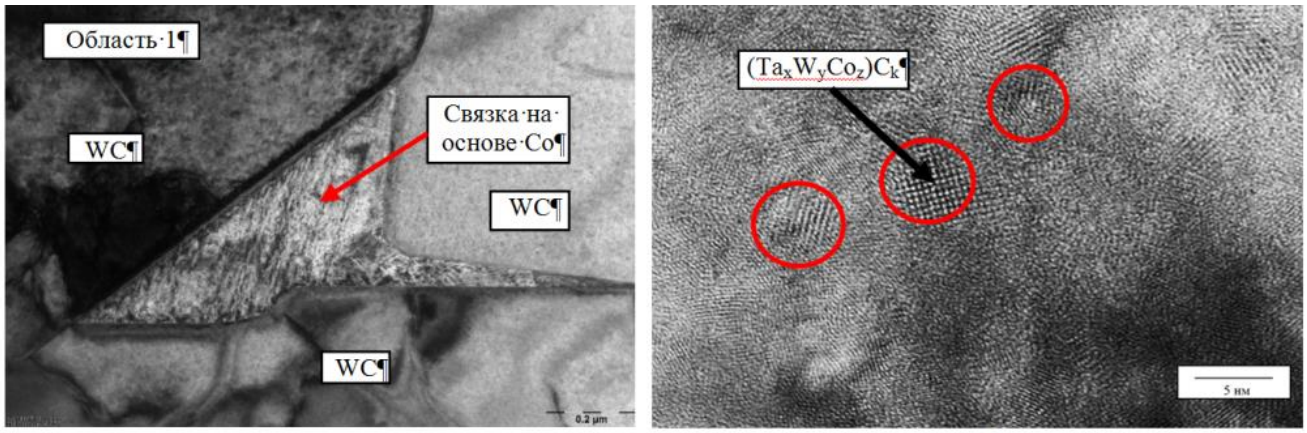
После операции деагломерации и классификации карбида вольфрама получен узкофракционный порошок с долей фракции 5-15 мкм достигающей 94 %. Особо однородный порошок карбида вольфрама смешивался с порошками кобальта марки Extra Fine (Umicore, Бельгия) и карбида тантала марки HGS (H.C. Starck, Германия). Спекание проводилось в вакуумно-компрессионной печи при максимальной температуре 1420 °С. Твердый сплав, полученный из однородного порошка, имеет более однородную структуру и округлые зерна карбида вольфрама (Рис. 1б) по сравнению с традиционным крупнозернистым твердым сплавом (Рис. 1а)




а б

Рис. 1 – Микроструктура крупнозернистого твердого сплава полученного традиционным методом (а) и после классификации порошка карбида вольфрама (б)

Исследования твердого сплава методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и ПЭМ высокого разрешения (ВР) позволили установить наличие нанокристаллических выделений $(Ta_xW_yCo_z)C_k$ в кобальтовой связке размером 5 нм и периодом решетки 0.31 нм. (Рис. 3).




а б

Рис. 3 – Микроструктура твердого сплава: ПЭМ (а) и ПЭМ ВР (б)

Исследование механических свойств связки методом измерительного наноиндентирования показали, что твердость связующей фазы составляет H = 7.5 ± 0.2 ГПа, тогда как у стандартных крупнозернистых твердых сплавов ВК6 твердость связки не превышает 4 ГПа. Дисперсионное упрочнение кобальтовой связки стало возможным, благодаря концентрационному расслоению пересыщенного твердого раствора и выделению избыточной танталсодержащей фазы $(Ta_xW_yCo_z)C_k$.

Полученный в работе низколегированный танталом твердый сплав WC-Co с особо однородной структурой и наномодифицированной связкой имеет повышенные по сравнению с мировым уровнем значения прочности при изгибе $\sigma_{изг}$=2490 МПа, твердости HV=11.7 ГПа и трещиностойкости $K_{1C}$=15.9 МПа·м$^{1/2}$.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы», уникальный идентификатор проекта RFMEFI57517X0156, соглашение № 14.575.21.0156.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

[1]. *Roebuck B., Gee M.G., Morrell R.*, Hardmetals – microstructural design, testing and property maps: in 4 vol. / ed.: G. Kneringer, P. Rudhammer, H. Wildner. Proceedings of the 15th international Plansee seminar, 2001. – Vol. 4 – P. 245-266

[2]. *Kirklin S., Saal J.E., Hegde V.I., Wolverton C.*, High-throughput computational search for strengthening precipitates in alloys / Acta Materialia, 2016. – Vol. 102 – P. 125-135

[3]. *Herber R.P., Schubert W.D., Lux B.*, Hardmetals with «rounded» WC grains / Int. J. Refract. Met. Hard Mater, 2006. – Vol. 24 – P. 360-364

**********

## СОСТАВ И СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ВЯЖУЩИХ НА ОСНОВЕ СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ

**Харитонов Д.В.[1,2], Анашкина А.А.[1,2], Сычева Л.И.[2], Федорова В.В.[1,2]**

*[1]АО «ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина», Обнинск, Россия*

*[2]Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*

*fyodorova_valeriya@mail.ru*

COMPOSITION AND PROPERTIES OF MODIFIED COMPOSITE BINDERS BASED ON CALCIUM SULPHATE

A review of known in the domestic and foreign scientific literature composite materials based on calcium sulphate is presented. The possibility of using composite gypsum binders for the formation of ceramic products from slips of inorganic materials has been investigated. Influence of the binder composition on strength characteristics and water absorption of gypsum moulds was studied and also the analysis of quality of the ceramic products received in them was carried out.

Основным способом формования крупногабаритных сложнопрофильных керамических заготовок является шликерное литье в гипсовые формы. Изготовление гипсовых форм более мобильно и позволяет без больших затрат разрабатывать и дорабатывать составы, вносить какие-либо новшества. Однако

данный метод обладает рядом недостатков, в том числе, низким сроком службы форм.

Кроме того, в последнее десятилетие качество формовочного гипса существенно ухудшилось [1]. Так, при переходе с одного вида гипсового вяжущего на другое, в зависимости от сезонности или партии, в изготавливаемых формах могут проявляться различного вида дефекты, в том числе трещины, которые впоследствии негативно сказываются на качестве керамических заготовок. При этом вяжущее, на первый взгляд, может иметь идентичный фазовый состав, так как входной контроль чаще предполагает проверку только прочностных характеристик и сроков схватывания. В связи с этим, возникает необходимость в поиске решений данных проблем.

Существует достаточно большое количество публикаций в области изготовления литейных форм на основе полуводного гипса с различными добавками, интенсифицирующими как сам процесс изготовления форм, так их прочность и всасывающую способность. В качестве добавок авторами используются в определенных количествах суспензии из аморфного или кристаллического кремнезема, известь-пушонка, фосфогипс и др. В наших условиях, применительно к изготовлению изделий из водных шликеров на основе кварцевого и литийалюмосиликатного стекол, были проведены исследования с добавками отходов производства и кварцевого песка [2].

Композиционные формы имеют явное предпочтение для изготовления литейных форм при производстве габаритных изделий из водных шликеров. Например, в НПО «Полимерклей» совместно с Ташкентским политехническим институтом была разработана технология производства полимергипсового вяжущего [3]. Данный материал имеет увеличенный срок эксплуатации и высокую прочность. Проанализирована возможность использования подобного вяжущего для формования керамических изделий.

Получение гипсовых форм основано на способности полуводного гипса при затворении водой приобретать прочность камня. В зависимости от процесса производства, полугидраты бывают двух видов: α-полугидраты (α-ПГ) и β-полугидраты (β-ПГ). Известно, что обе модификации полугидратов по-разному взаимодействуют с водой и продукты их гидратации различаются прочностью [4, 5]. Изучено влияние состава вяжущего на прочностные характеристики и водопоглощение гипсовых форм, а также проведен анализ качества получаемых в них керамических заготовок.

В результате проведенной работы получены композиционные вяжущие на основе сульфата кальция с оптимальными свойствами для использования их при изготовлении форм для шликерного литья.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. *Суздальцев Е.И., Харитонов Д.В., Анашкина А.А.* // Новые огнеупоры. 2010. №2. С. 30.

2. *Суздальцев Е.И., Харитонов Д.В., Дмитриев А.В., Каменская Т.П.* // Новые огнеупоры. 2006. №3. С. 47.

3. *Крючков Ю.Н.* // Стекло и керамика. 1995. №7. С. 18.

4. *Бутт Ю.М., Сычев М.М., Тимашев В.В.* Химическая технология вяжущих материалов. М.: Высшая школа, 1980. 472 с.

5. *Singh N.B., Middendorf B.* // Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials. 2007. V. 53. P. 57.

**********

## СЛОИСТЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ АЗОТИРОВАННОЙ И ОТОЖЖЕННОЙ ВЫСОКОХРОМИСТОЙ КОРРОЗИОННОСТОЙКОЙ СТАЛИ, ПОЛУЧЕННЫЕ ДЕФОРМАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

**Хаткевич В.М., Рогачев С.О., Никулин С.А.**

*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия*

csaap@mail.ru

## LAYERED COMPOSITES BASED ON NITRIDED AND ANNEALED HIGH-CHROMIUM STAINLESS STEELS OBTAINED BY THERMOMECHANICAL PROCESSING

The layered composites consisting of alternating layers of nitrided and annealed AISI 439 steels were obtained by thermomechanical processing. Subsequent heat treatment allows to obtain the entire products with the structure of nitrided steel.

В настоящее время ученые-материаловеды продолжают изучать и использовать возможности, заложенные в идею создания композиционных материалов (композитов). Практический интерес к созданию многослойных композитов связан с возможностью получения комплекса физико-механических свойств, недостижимых при использовании отдельных составляющих композита. Особенно важным при создании такого материала является понимание процессов, протекающих при соединении слоев

различного химического состава. Перспективным способом изготовления металлических слоистых композитов, в т.ч. в промышленности, являются методы пластической деформации. В настоящей работе деформационно-термическими методами получены образцы слоистых композитов на основе азотированной и отожженной коррозионностойкой стали 08Х17Т, и проведено исследование их структуры и механических свойств.

Азотирование плоских образцов стали 08Х17Т толщиной 0.5 мм проводили в чистом азоте при 1000-1100 ºС, а последующий отпуск при 700 ºС проводили в вакууме. Такая обработка привела к формированию по всему сечению стального образца структуры азотистого феррита, выделению частиц второй фазы типа $Cr_2N$ преимущественно пластинчатой формы и повышению микротвердости с 180 до 320 HV. При этом обеспечивается существенное повышение статической и циклической прочности стали при высоком значении относительного удлинения.

Далее был сформирован пакет, состоящий из 11 чередующихся листов неазотированной (отожженной) и азотированной стали с толщиной каждого листа 0.5 мм. Пластическое деформирование собранного пакета проводили на установке физического моделирования термодеформационных процессов Gleeble System 3800 в вакууме при T = 800 °C.

В результате прессования были получены листы толщиной 2.7 мм с прочным сцеплением слоев без видимых границ их раздела на полированной поверхности шлифа. Ламинарная структура материала выявлялась при его химическом травлении. Относительное сужение стальных слоев после прессования составило от 30 % (вблизи поверхности) до 55 % (в середине пакета). Таким образом, толщина стальных слоев после прессования составила 215…350 мкм. Микротвердость после прессования составила 180 HV и 340…420 HV для неазотированных и азотированных слоев стали, соответственно. Кратковременный (~15 мин) нагрев в вакууме при температуре 1000-1100 ºС приводит к перераспределению азота между азотированными и неазотированными стальными слоями, при этом микротвердость по всему сечению материала повышается до 550…630 HV в результате закалки. Последующий отпуск при температуре 700 ºС приводит к снижению микротвердости до 280 HV и ее равномерному распределению по сечению материала.

Таким образом, в работе с использованием деформационно-термических методов получены слоистые композиты, состоящих из чередующихся слоев более прочной (азотированной) и более мягкой (отожженной) стали 08Х17Т. Последующая термическая обработка позволяет получать сплошные изделия со структурой азотированной стали. Это особенно актуально, учитывая, что проведение объемного азотирования для изделий толщиной более 0.5 мм затруднено существенным увеличением длительности процесса и неоднородностью насыщения материала азотом.

Испытание на сжатие прямоугольных образцов размером 2×2 мм и высотой 3 мм, вырезанных из прессованного материала, проводили на машине Instron 5966, при этом направление сжатия совпадало с плоскостью слоев образца. Сжатие проводили до степени деформации 50 %. Показано, что образцы после горячего прессования, кратковременного нагрева и отпуска деформировались как монолитный материал без образования на поверхности трещин и расслоений.

*The work was supported by the Increased Competitiveness Program of NUST «MISiS» (grant #K2-2018-011).*

**********

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ЛОКАЛЬНЫХ НЕСТАЦИОНАРНЫХ ПРОЦЕССОВ В СОВРЕМЕННЫХ КОМПОЗИТНЫХ ВТСП ЛЕНТАХ ПРИ ПРОТЕКАНИИ ТРАНСПОРТНОГО ТОКА

**Покровский С. В., Анищенко И. В., Осипов М. А., Абин Д. А., Руднев И. А.**
*Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва, Россия*
*sergeypokrovskii@gmail.com*

MODELING OF THE LOCAL NONSTATIONARY PROCESSES IN MODERN COMPOSITE HTS TAPES DURING THE TRANSPORT CURRENT FLOW

Благодаря бурному развитию пленочных технологий критический ток современных композитных высокотемпературных сверхпроводящих лент за последнее время увеличился в несколько раз. При этом весь протекающий транспортный ток сосредоточен в тонком слое сверхпроводника, толщиной порядка 1 мкм. При превышении амплитуды тока выше критического значения возникает переход в нормальное состояние. Динамические явления нагрева, возникающие при данном процессе играют большую роль в работе сверхпроводящих устройств. Локальное выделение тепла усугубляется малой скоростью распространения горячего пятна, что приводит к повреждению ВТСП ленты и, как следствие, устройства в целом. При этом большую роль в отведении тепла играют слои ВТСП ленты, а также режим охлаждения сверхпроводника.

Для выявления особенностей протекания тока в критических и сверхкритических режимах была разработана мультифизическая модель. Расчет выполнен в среде Comsol Multiphysics методом конечных элементов. Для отражения влияния каждого слоя ВТСП ленты в модели используется многомасштабная сетка, также учитываются токонесущие характеристики сверхпроводящей пленки, проводящих слоев и тепловые свойства всех слоев композитной сверхпроводящей ленты. Особенностью модели от существующих (например [1-3]) является использование комплексного мультифизического подхода для реальных ВТСП лент, в том числе с неоднородными токонесущими характеристиками.

В докладе представлены результаты разработки модели и исследования быстропротекающих локальных процессов в ВТСП лентах при протекании транспортного тока различной амплитуды, а также при различных скоростях ввода (от стационарного транспортного тока до 30 кА/сек) при токовых нагрузках вплоть до 3 раз выше величины критического тока (77К, собственное поле).

В качестве образцов были рассмотрены сверхпроводящие ленты с медным защитным покрытием и открытым сверхпроводником. Получены критические параметры (амплитуда, время нарастания транспортного тока) токовых импульсов, приводящие к деградации сверхпроводника.

Рассмотрено охлаждение сверхпроводника в среде жидкого азота, а также криокулерное охлаждение. Моделирование процессов охлаждения выполнялся с учетом кривой кипения жидкого азота. Выявлены особенности распространения горячего пятна при различных режимах охлаждения при импульсных токовых нагрузках.

С помощью холловской магнитометрии исследованы локальные токонесущие характеристики ВТСП лент. Выявлены особенности влияния локальных неоднородностей распределения критического тока лент на процессы перехода сверхпроводника в нормальное состояние. Проведено сравнение результатов расчета с экспериментальными данными.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Грант № 17-29-10024).*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Romanovskii V.R., Watanabe K., Awaji S., Nishijima G. IEEE Trans. on Appl. Supercon. 2007. Vol. 17. No 2. P. 3133-3136

2. Christian Lacroix and Frederic Sirois Supercond. Sci. Technol., 2014, 27, 035003

3. L Frolek, J Oravec and J Šouc Journal of Physics: Conference Series 97 (2008) 012085

**********

## УПРАВЛЕНИЕ КАЧЕСТВОМ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КАМЕР СГОРАНИЯ ЖИДКОСТНЫХ РАКЕТНЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ МАЛОЙ ТЯГИ ИЗ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

**Разина А.С.**

*ОАО «Композит», Королев, Россия*

*info@kompozit-mv.ru*

## MANAGEMENT OF THE QUALITY OF MANUFACTURING OF COMBUSTION CHAMBERS OF SMALL LIQUID ROCKET ENGINE MADE OF COMPOSITE MATERIAL

Razina A.S.

In this paper, the statistic processing of experimental data was carried out to determine the qualitative and quantitative relationship between the parameters studied in order to obtain an empirical dependence of the oxidative resistance of the combustion chamber of the liquid rocket engine from the initial data.

В ОАО «Композит» в настоящее время ведется разработка камер сгорания (КС) жидкостных ракетных двигателей малой тяги (ЖРД МТ) из углерод-керамического композиционного материала (УККМ) типа C/SiC [1]. Использование УККМ для изготовления КС позволяет значительно улучшить массово-энергетические характеристики ЖРД МТ в сравнении с КС из металлических сплавов.

Изготовили КС ЖРД МТ из УККМ с применением двух различных технологических процессов, и провели их стендовые испытания на окислительную стойкость в ГНЦ ФГЦП «Центр Келдыша».

В данной работе проведена статистическая обработка результатов испытаний, определены качественные и количественные взаимосвязи между исследуемыми параметрами, с целью получения эмпирической зависимости окислительной стойкости КС ЖРД МТ от исходных данных [2]. Статистическая обработка, как элемент управления качеством продукции, подразделяется на:

- обработку экспериментальных данных по малому количеству испытаний в зависимости от технологического процесса, построение регрессионных зависимостей;
- проведение дисперсионного анализа для определения математического ожидания, оценка близости дисперсий вариантов технологических процессов;
- получение эмпирической зависимости результатов испытаний от характеристик КС ЖРД МТ, изготовленных по различным технологическим процессам;
- выбор технологического процесса изготовления КС ЖРД МТ на основании полученных результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Тимофеев А.Н., Богачев Е.А., Габов А.В., Абызов А.М., Персин М.И., Смирнов Е.П. Способ получения композиционного материала. – Патент РФ №2130509, приоритет от 26.01.1998.

2. Щурик К.В., Копылов О.А. Обработка результатов эксперимента: Учебно-практическое пособие – Королев МО: МГОТУ, 2018. – 247 с.

**********

## «ПРОВОДЯЩИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИИМИДОВ НАПОЛНЕННЫЕ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ»

**Егоров А.С., Иванов В.С., Богдановская М.В., Иванов Е.В.**

*Институт химических реактивов и особо чистых химических веществ Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия*

*egorov@irea.org.ru*

CONDUCTING COMPOSITE MATERIALS BASED ON POLYIMIDES FILLED WITH CARBON NANOTUBES

В настоящее время большое количество исследований нацелены на получение полупроводниковых материалов с определенными свойствами. Известно, что легирование углеродных нанотрубок (УНТ) приводит к резкому усилению проводимости, вследствие изменения электронной структуры, вызванного переносом заряда [1]. Таким образом, полученные полимерные композиты с углеродными нанотрубками найдут широкое применение в качестве компонентов микроэлектронных устройств, в формировании функциональных элементов – резисторов, светодиодов, транзисторов, солнечных элементов и дисплеев [2].

Были получены пленочные композиционные материалы на основе полиимидной матрицы с различным содержанием однослойных углеродных нанотрубок, легированных йодом. Исследования показали, что помимо электропроводности, данные материалы показывают высокие значения термостойкости и стойкости к термоокислительной деструкции, а также хорошие физико-механические свойства [3].

Проводимость композитов исследовалась при помощи диэлектрического спектрометра в частотном диапазоне от 0,1 Гц до 1 МГц (Таблица 1). Была изучена частотная зависимость действительной части удельной проводимости исследуемых образцов с различным содержанием наполнителя. Из полученных данных видно, что значения порога перколяции для матрицы 1 меньше 0,1масс.% МУНТ($I_2$), а для матрицы 2 – более 1 масс. % ОУНТ($I_2$). Установлено существенное влияние структуры полимерной цепи на проводимость, а именно, наличие гетероатома в диаминной компоненте (Рисунок 1) облегчает внутримолекулярное вращение и обеспечивает более рыхлую упаковку, что, тем самым, приводит к уменьшению порога перколяции и, как следствие, росту проводимости.

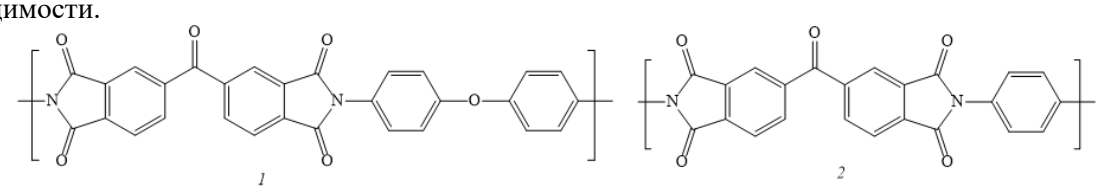


Рис. 1 – Структуры матриц для изготовления проводящих композитов полиимид-УНТ (легированные йодом) 1 – 3,3’,4,4’-БФДА/ОДА; 2 – 3,3’,4,4’– БФДА/ПФДА

Таблица 1 – Проводимость материалов полиимид-УНТ (легированные йодом)

| *№* | *Матрица* | *Наполнитель* | *σ, См/см* | *Тип проводимости* |
|---|---|---|---|---|
| *1* | *БФДА/ОДА* | *0.1 масс.% МУНТ($I_2$)* | *$2.97*10^{-6}$* | *p* |
| *2* | | *0.5 масс.% МУНТ($I_2$)* | *$1.77*10^{-5}$* | *p* |
| *3* | | *1 масс.% МУНТ($I_2$)* | *$1.04*10^{-5}$* | *p* |
| *4* | *БФДА/ПФДА* | *0.25 масс.% ОУНТ($I_2$)* | *$9.34*10^{-6}$* | *p* |
| *5* | | *0.5 масс.% ОУНТ($I_2$)* | *$5.71*10^{-7}$* | *p* |
| *6* | | *1 масс.% ОУНТ($I_2$)* | *$8.43*10^{-8}$* | *p* |

*Благодарность:* Прикладные научные исследования выполнены при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки России в рамках Соглашения о предоставлении субсидии №14.625.21.0037 от 03 октября 2016 года. (Уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEFI62516X0037).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. R.S. Lee, H.J. Kim, J.E. Fischer, A. Thess, R.E. Smalley. Conductivity enhancement in single-walled carbon nanotube bundles doped with K and Br // Nature. 1997. V. 388. P. 255.

2. W. Zhang, A A. Dehghani-Sanij, R.S. Blackburn. Carbon based conductive polymer composites // J. Mater. Sci. 2007. V. 42. P. 3408–3418.

3. A.I. Wozniak, V.S. Ivanov, O.V. Kosova, A.S. Yegorov. Thermal Properties of Polyimide Composites with Nanostructured Silicon Carbide // Oriental Journal of Chemistry. 2016. V. 32(6). P. 2967-2974.

**********

## ИМПУЛЬСНАЯ ФОТОННАЯ ОБРАБОТКА АМОРФНЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Al-Fe-Ni-La

**Бахтеева Н.Д.[1], Тодорова Е.В.[1], Канныкин С.В.[2], Васильев А.Л.[3], Колобылина Н.Н.[3]**

*[1] ИМЕТ РАН, Москва, Россия*

*[2] ВГУ, г. Воронеж, Россия*

*[3] НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия*

nbach@imet.ac.ru

PULSE PHOTON PROCESSING OF AMORPHOUS ALLOYS OF THE SYSTEM Al-Fe-Ni-La

Multiphase nanocomposite gradient structure (for phase composition, hardness) at the pulse photon processing with gas-discharge lamp radiation treatment (IFO) is obtained in aluminum amorphous alloys (Al=85 at. %) alloyed with transition (Ni=5÷7 at. %, Fe=4÷7 at. %) and rare-earth (La=3÷4 at. %) elements. IFO critical parameters when crystallization at subsurface layers of amorphous ribbons at the radiation treatment side starts are defined (fluence F=10 J/cm$^2$; duration τ~0,5 sec). It is shown that alloy composition alteration within the bounds of the indicated alloying elements content does not have significant influence on IFO critical parameters. Through-thickness crystallization of the amorphous ribbons (25-micron thickness) was observed after IFO with F≥20 J/cm$^2$. Hardness of alloys after IFO with different parameters is determined. Alloys' phase composition was analyzed after the IFO with various parameters.

Одним из способов получения многофазных нанокомпозитов с контролируемым фазовым составом и размером зерна является аморфизация сплавов при высокоскоростной закалке из жидкого состояния с последующей фотонной обработкой в условиях излучения газоразрядных ламп.

Задачей исследования было изучить возможности получения многофазных нанокомпозитов в аморфных сплавах на основе алюминия (85 ат. %) при импульсной фотонной обработке в условиях излучения газоразрядных ламп.

Исследуемые аморфные ленты из сплавов на основе Al (85 ат. %), легированного переходными (Ni=5÷7 ат. %; Fe=4÷7 ат. %) и редкоземельным (La=3÷4 ат. %) элементами, получены методом спиннингования. Методами трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ), рентгенофазового (РФА) и микрорентгеноспектрального (МРСА) анализов а также методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) исследована структура сплавов в исходном состоянии и после импульсной фотонной обработки (ИФО) с параметрами: флюенс Е=10-30 Дж/см$^2$, время обработки τ=0,5…1,5 с. Механические свойства оценивали по результатам измерения микротвердости при нагрузке 10 г, 10 сек.

Сплавы $Al_{85}Ni_5Fe_7La_3$ и $Al_{85}Ni_7Fe_4La_4$ после спиннингования имели ренгтеноаморфную структуру,

для которой характерно несимметричное двугорбое гало. Их микротвердость составляет 456 HV и 406 HV – соответственно [1].

Методом ДСК установлено, что кристаллизация аморфных лент при непрерывном нагреве является многофазной и развивается поэтапно. Каждой стадии кристаллизации соответствует экзотермический пик тепловыделения на ДСК-кривых Кристаллизация в сплаве $Al_{85}Ni_5Fe_7La_3$ начинается при T=282°C с выделения твердого раствора на основе алюминия в кристаллическом состоянии (Alкр). Затем выделяются интерметаллиды $Al_{11}La_3$ и $Al_9Fe_{2-x}Ni_x$ одновременно, о чем свидетельствует сдвоенный пик тепловыделения с максимумом при 365°C.

В сплаве $Al_{85}Ni_7Fe_4La_4$ с повышенным содержанием никеля температура кристаллизации повышается до 286°C. Асимметрия первого пика тепловыделения на ДСК-кривых обусловлена одновременным выделением Alкр и интерметаллидов на первом этапе кристаллизации.

С целью создания структуры нанокристаллического композита в алюминиевых сплавах исходно аморфные ленты подвергали ИФО в широком интервале параметров обработки. При облучении флюенс (F) изменяли от 10 до 30 Дж/см$^2$. Комплексное исследование структуры методами РФА и ПЭМ показало, что кристаллизация развивается многофазная. Формируется градиентная структура по сечению ленты. Объемная доля кристаллизации в приповерхностных слоях лент со стороны облучения больше, чем с противоположной стороны ленты. Кристаллизация начинается с выделения нанозерен (Alкр) размером ~10 нм при F=15 Дж/см$^2$, которым соответствуют множественные пики интенсивности на рентгеновских дифрактограммах. Электронно-микроскопически наряду с нанокристаллическим Alкр в структуре обнаружены интерметаллиды $Al_{11}La_3$ и $Al_9Fe_{2-x}Ni_x$. Показано, что кристаллизация в объеме лент не завершается, частично сохраняется аморфная фаза.

По мере увеличения флюенса до F=30 Дж/см$^2$ при сохранении фазового состава, возрастает доля кристаллизации, увеличивается средний размер зерна, меняется морфология фаз.

После обработки с F≥20 Дж/см$^2$ развивается сквозная многофазная кристаллизация во всем объеме лент. В структуре резко возрастает объемная доля интерметаллидов, размер отдельных интерметаллидных зерен при F=30 Дж/см$^2$достигает 1 мкм при среднем размере зерен ~130 нм. Фазовый состав сохраняется.

Структурные изменения, сопровождающие ИФО-обработку аморфных сплавов, приводят к изменению механических свойств. Максимальная микротвердость лент 611,4 HV получена после ИФО с F=10 Дж/см$^2$, что превышает микротвердость в исходном состоянии (456 HV) на 30 %. Такая твердость практически сохраняется после ИФО с F=10 Дж/см$^2$. Увеличение флюенса до F=25-30 Дж/см$^2$ приводит к заметному снижению микротвердости до 484 и 475 HV соответственно. Полученным значениям твердости соответствует полностью закристаллизованная структура со средним размером зерен ~130 нм, характеризующаяся разнозернистостью.

Полученные результаты имеют значение при использовании высокопрочных алюминиевых сплавов в аморфном состоянии для получения аморфно-нанокристаллических многофазных композитов с высокими прочностными характеристиками в условиях импульсной фотонной обработки. ИФО как способ обработки является перспективным для создания нанокристаллических покрытий, градиентных и нанокомпозитных структур в изделиях из аморфных сплавов.

*Работа выполнялась по государственному заданию № 007-00129-18-00.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бахтеева Н.Д., Тодорова Е.В., Колобылина Н.Н., Васильев А.Л., Сиротинкин В.П. Структура поликристаллических сплавов системы Al-Ni-Fe-La после закалки и пластической деформации сдвигом под давлением // Металлы, 2013, №2, С. 55-68.

**********

## РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ПРИМЕСЕЙ В ЖАРОПРОЧНЫХ СВАРИВАЕМЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ.

**Волчёнкова В.А., Казенас Е.К., АндрееваН.А., Пенкина Т.Н., Фомина А.А., Григорович К.В., Гусаров А.А.**

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

*volch.v.a@mail.ru*

DEVELOPMENT OF THE METHOD FOR QUANTITATIVE DETERMINATION OF IMPURITIES CONTENT IN HEAT-RESISTANT WELDED NICKEL ALLOYS USING THE METHOD OF ATOMIC-EMISSION SPECTROMETRY WITH INDUCTIVELY COUPLED PLASMA.

Volchenkova V.A., Kazenas E.K., Andreeva N.A., Penkina T.N., Fomina A.A., Grigorovich K.V., Gusarov A.A.

Using AES-ICP was developed method, which allows rapidly, with good metrological characteristics without prior separation of the matrix and without the use of standard composition samples to determine impurity elements (Al, B, Ce, Co, Cr, Cu, Hf, Fe, Mg, Mn, Mo, Nb, Si, Ta, Ti, W, V, Zr) in a wide range of concentrations from 0.0005 to 10% in the new heat-resistant nickel alloys type of AZK. The relative standard deviation($S_r$) is 0.05-0.005 at the element content from 1 to 10% and does not exceed 0.15 at the element content from 0.0005 to 0.1%. New method of analytical control was used to correct the processes of smelting alloys by vacuum induction melting, compacting capsules and welding process with other heat-resistant alloys, which will ensure the performance of work on the improvement of metal compounds in liquid rocket engines.

Процессы выплавки сплавов методом вакуумной индукционной плавки, компактирования, последующие процессы ВДП и ЭЛП, термическая обработка, процесс сварки с другими жаропрочными сплавами требует проверки однородности получаемых материалов и сварных швов. Для этого необходимо систематически проводить элементный анализ большого количества образцов как на основные легирующие компоненты (Cr, Ti, Al, Mo, Nb, Ta, W), так и на микролегирующие добавки и примеси (Hf, Si, Mn, Fe, Mg, B, Ce, Zr). Отсутствие набора стандартных образцов состава жаропрочных никелевых сплавов для определения указанного списка примесных элементов ограничивает выбор метода анализа. Оптимальным методом исследования для решения поставленных задач является атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (АЭС с ИСП), позволяющая одновременно определять большой набор элементов разных концентраций. Литературные данные о влиянии никеля и хрома на АЭС с ИНП определение: Al, B, Ce, Co, Cr, Cu, Hf, Fe, Mg, Mn, Mo, Nb, Si, Ti, W, V, Zr освещены мало или отсутствуют.

Исследования проводились на последовательном атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой фирмы «HORIBA JOBIN YVON» – модель «ULTIMA 2» (Франция-Япония).

Метод АЭС с ИСП требует переведения анализируемых образцов в раствор. Найдены оптимальные схемы растворения образцов и подобран состав кислот (без использования плавиковой кислоты) для получения устойчивых растворов легко гидролизующихся матричных и определяемых элементов: Hf, Mo, Nb, Ta,Ti,W, Zr, и др. Растворение проводили смесью азотной, хлороводородной и фтороводородной кислот. Для предотвращения выпадения в осадок солей вольфрама добавляли $H_3PO_4$.

Для ускорения разложения проб использовали современные системы: СВЧ–минерализатор «Минотавр-2 и микроволновую систему MARS 5. Автоклавное микроволновое растворение с использованием модуля MARS 5 оказалось наиболее эффективным. Навески образцов 100 мг полностью растворялись за 10 минут.

Найдены оптимальные аналитические параметры для одновременного АЭС с ИСП определения выше перечисленных химических элементов Выбраны свободные от спектральных наложений матричного элемента никеля аналитические линии для каждого определяемого элемента. Все эти линии достаточно чувствительны 0,1 - 20 ppb, что, теоретически, позволяет определять элементы на уровне - 10-5 % [1].

Основная проблема эмиссионного анализа заключается в учете влияния матрицы (основы). Проведена оценка спектральных помех. Изучено влияние матричных элементов (Ni, Cr) на аналитические сигналы металлов. Увеличение концентрации и Ni и Cr до 200 ppm не влияло на аналитические сигналы примесных элементов при их содержании более 10 ppb. С увеличением концентрации никеля в растворе, наблюдается изменение угла наклона градуировочного графика, а в некоторых случаях их сдвиг. Картина влияния матричного элемента никеля не одинакова для разных элементов. В случае Cu, Ce, Hf, W с увеличением концентрации никеля в растворе до 2000 ppm, наблюдалось изменение угла наклона градуировочного графика и сдвиг, который особенно заметен для высоких содержаний матрицы (5000ppm) и низких концентраций определяемых элементов (менее 5 ppb). Для устранения матричных помех, обусловленных изменяющейся концентрацией никеля использовали метод интерактивного согласования матрицы [2]. При изучении взаимных влияний определяемых элементов установлено, что при содержании элементов на уровне 0,1 -10 ppm

взаимные влияния не проявляются. Найдены пределы обнаружения примесей: Al, B, Ce, Co, Cr, Cu, Hf, Fe, Mg, Mn, Mo, Nb, Si, Ta, Ti, W, V, Zr в присутствии матричных элементов никеля и хрома Пределы обнаружения на фоне 2000 ppm никеля и 500 ppm хрома значительно отличаются от таковых в чистых растворах и не в лучшую сторону.

Выбрана концентрация матричного элемента в растворе, при которой не нарушается стабильность работы системы горелка - распылитель. Для никеля благоприятной является концентрация не более 2000 ppm.

Было изучено влияние различных кислот на аналитические сигналы элементов. Наилучшей аналитической средой является хлороводородная кислота. Изменение концентрации кислоты приводило к изменению аналитических сигналов, причём степень изменения зависит от природы и концентрации кислоты. Так раствор 2M HCL понижал аналитический сигнал Ti на 8%, в то время как $H_3PO_4$ той же концентрации - на 20%.. Увеличение концентрации как HCI, так и $HNO_3$ от 0,01 *M* до 3 *M* изменяло аналитический сигнал не более 10%. Поэтому содержание кислот в градуировочных растворах и пробах поддерживали строго одинаковыми. Неконтролируемые колебания концентрации кислот могут привести к погрешностям, существенно превышающим инструментальные.

По разработанным программам проводился анализ проб. Из-за отсутствия стандартных образцов для подтверждения правильности полученных результатов определения элементов проводили их сравнение с данными других методов анализа: масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС с ИСП) или атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС). Получена хорошая сходимость результатов определения разными методами. Разработанные новые методики определения элементов выгодно отличаются от ранее предложенных экспрессностью, возможностью одновременно определять большой набор элементов в широком интервале концентраций от 0,0005 до 10% из ограниченной навески образцов (от 1 мг), с хорошими метрологическими характеристиками.

*С использованием метода атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой разработана универсальная методика определения примесных элементов (Al, B, Ce, Co, Cr, Cu, Hf, Fe, Mg, Mn, Mo, Nb, Si, Ta, Ti, W, V, Zr), позволяющая экспрессно, с хорошими метрологическими характеристиками без предварительного отделения матрицы и без использования стандартных образцов состава определять указанные элементы в широком диапазоне концентраций от 0,0005 до 10% в новых жаропрочных никелевых сплавах типа АЖК. Относительное стандартное отклонение ($S_r$) составляет 0,05-0,005 при содержании элементов от 1 до 10% и не превышает 0,15 при содержании элементов от 0,0005 до 0,1%*

Новые методики аналитического контроля применили для корректировки процессов выплавки сплавов методом вакуумной индукционной плавки, компактирования капсул и процесса сварки с другими жаропрочными сплавами, что позволит обеспечить выполнение работы по усовершенствованию металлических соединений в жидкостных ракетных двигателях.

*"Работа выполнена в рамках программы президиума РАН №36 «Фундаментальные основы и новые эффективные методы химического анализа и исследования структуры веществ и материалов» на 2018 год (номер государственного задания 007-00129-18-00)"*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. P.W. J.M.Boumans. Line Coincidence Tables for Inductively coupled plasma Atomic Emission Spectrometry. Vol. 1,2. Oxford Pergamon Press. 1984. 902 с.

2.Атомно–эмиссионный анализ с индукционной плазмой. Итоги науки и техники. Сер. Аналитическая химия. Т. 2 М.: ВИНИТИ, 1990. 292 с.

**********

## ПОВЕРХНОСТЬ МОРОЗОСТОЙКИХ РЕЗИН, МОДИФИЦИРОВАННЫХ УНТ

**Муравьева Т.И.[1], Щербакова О.О.[1], Загорский Д.Л.[1], Петрова Н.Н.[2]**

*[1]Институт Проблем механики РАН*

*[2]Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова*

*dzagorskiy@gmail.com*

SURFACE OF FROST-RESISTANT RUBBER, MODIFIED CNT

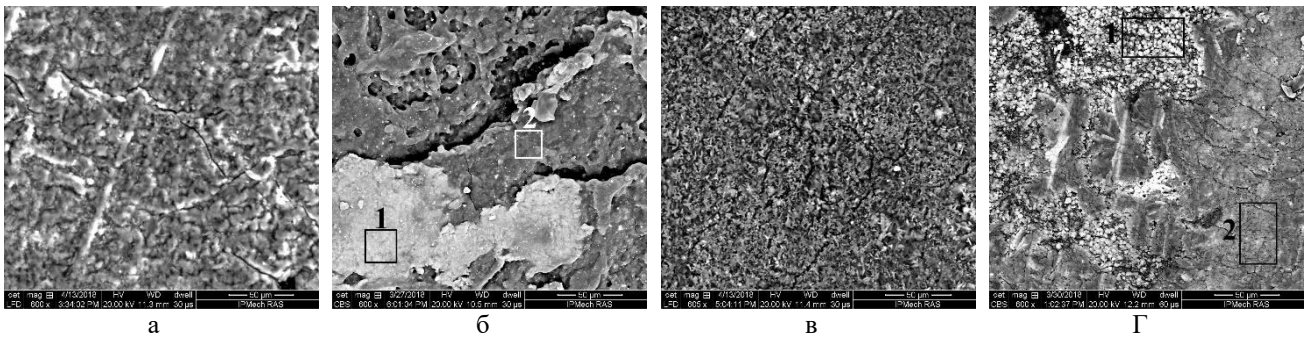
Muravyeva T.I., Shcherbakova O.O., Zagorskiy D.L., Petrova N.N.

The aim of this work was to develop new types of frost-resistant rubbers. It was done by addition of “fillers”- carbon-nanotubes. The surfaces of “base” and CNT-modified samples were tested by SEM before

and after the tribological tests. Tribo-tests simulated real operating conditions. Atomic-force measurements-topography and adhesive forces - were also carried out. It was shown that CNT-modification leads to improving of the surface properties of samples- it became more stable and elemental composition didn`t change during friction.

Эластомеры широко применяются в различных областях техники, поэтому расширение их ассортимента является важной задачей для народного хозяйства. Данные материалы должны соответствовать различным условиям эксплуатации. В частности, актуальной проблемой остается модернизация резин, эксплуатируемых в климатических условиях крайнего Севера. Одним из способов улучшения свойств является добавление различных модификаторов в базовый состав эластомеров. В настоящей работе исследовались композиты на основе эпихлоргидринового каучука (ЭПХГО), которые предполагается использовать в качестве деталей уплотнительного назначения в узлах машин. Модификаторами служили углеродные нанотрубки (УНТ), добавляемые в базовый состав в различном процентном соотношении.

Важнейшим оценочным показателем является изменение поверхности резин в процессе эксплуатации. В настоящей работе были использованы различные методы изучения поверхности, включающие не только исследования топографии, но и оценку свойств поверхности до и после испытаний. Трибологические испытания проводили на трибометре UMT-2 при контактном давлении от 0.1 до 0.3 МПа, скорости скольжения - от 1 до 100 мм/сек, объёмной температуре - от -25 до 22º С. Поверхность резин изучали различными методами микроскопии. Топография и элементный состав поверхности исследовали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Quanta 650 с использованием детекторов вторичных и обратноотраженных электронов и аналитического оборудования EDAX. Работы проводили в режиме низкого вакуума, что позволило исследовать диэлектрические резины без предварительной металлизации. На Рис.1 представлены полученные СЭМ-изображения до и после трибоиспытаний для образцов резины без УНТ и с УНТ (2 м.ч.), а в Табл.1 и 2 дан соответствующий элементный состав.




а б в Г

Рис. 1. СЭМ-изображение поверхности сплавов: без УНТ: а) – до испытаний, б) – после трибоиспытаний; с УНТ (2 м.ч.): в) - до трибоиспытаний, г) - после испытаний: (прямоугольниками выделены области проведения элементного анализа)

Таблица 1. Химический состав поверхности сплава без УНТ

| | Химический состав (% масс) | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | C | N | O | Mg | Al | Si | S | Cl | Ca | Zn |
| До испытаний (весь) | 35,3 | 8,6 | 2,79 | 0,5 | 0,4 | 0,1 | 34,3 | 1,8 | 0,25 | 16,07 |
| После испытаний (1) | 48,2 | 4,4 | 7,2 | 0,9 | 0,6 | 0,2 | 24,5 | 2,4 | 0,2 | 11,4 |
| После испытаний (2) | 69,2 | 3,5 | 11,67 | 2,2 | 1,4 | 0,3 | 5,1 | 3,4 | 0,2 | 2,7 |
| После испытаний (весь) | 65,9 | 3,9 | 11,2 | 1,5 | 1,0 | 0,2 | 8,9 | 2,7 | 0,3 | 4,49 |

Видно, что исходная поверхность относительно гладкая, а после испытаний она становится неоднородной по топографии. После трибоиспытаний появились фазы, отличающиеся по цвету и по составу. Показано, что светлые области ближе к составу исходной поверхности, в то время как темные сильно отличаются от неё по составу. Это можно объяснить характером взаимодействия с контртелом: поверхность образца неровная и контакт при трении происходит не по всей площади. При этом светлые области соответствуют минимальному контакту с контртелом . Химический состав поверхности после испытаний изменился: содержание N,S и Zn уменьшилось в несколько раз.

Таблица 2. Химический состав поверхности сплава с УНТ (2 м.ч.)

| | Химический состав (% масс) | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | C | N | O | Mg | Al | Si | S | Cl | Ca | Co | Zn |
| До испытаний (весь) | 37,7 | 11,4 | 6,0 | 1,8 | 1,3 | 0,3 | 22,9 | 4,9 | 0,2 | 0,1 | 13,4 |
| После испытаний(1) | 38,9 | 10,4 | 7,7 | 1,6 | 1,4 | 0,2 | 22,0 | 4,9 | 0,1 | 0,1 | 12,7 |
| После испытаний(2) | 36,2 | 9,8 | 8,2 | 2,2 | 1,4 | 0,4 | 22,9 | 5,3 | 0,3 | 0,2 | 13,1 |
| После испытаний(весь) | 39,1 | 8,9 | 8,5 | 1,8 | 1,3 | 0,3 | 21,8 | 5,1 | 0,2 | 0,1 | 13,0 |

Как и в предыдущем случае, исходная поверхность гладкая, а после трибоиспытаний она становится неоднородной. При этом гладкие участки соответствуют минимальному контакту с контртелом, в то время как «деструктированные» участки соответствуют зонам контакта с контртелом. Видно, что модификация УНТ существенно изменяет свойства: контактная поверхность после испытаний практически не изменила химический состав по сравнению с исходной.

Исследование пространственной геометрии поверхности образцов, а также ее адгезионных и вязкоупругих свойств, были выполнены с использованием сканирующей зондовой микроскопии. Для этих целей применяли микроскопы Smart SPM$^{TM}$ AIST-NT в режиме тейпинга и NTEGRA Prima HT-МДТ. Топография поверхности, изученная на наноуровне, соответствует СЭМ изображениям и дополняет их. Для оценки адгезии использовали методики получения силовых кривых (подвода-отвода). Упругие характеристики оценивались по наклону силовых кривых, а также методом модуляции силы. Анализ результатов исследования поверхности показал следующее:

**Д**обавление УНТ приводит к увеличению адгезии: в образцах без УНТ адгезия мала, добавление же даже 0,1 части УНТ приводит к увеличению силы адгезии. Ещё более резкая закономерность наблюдается для образцов после трибоиспытаний (около 40 нН и 200 нН, соответственно). Однако чёткой зависимости адгезии от количества УНТ выявить не удалось. Можно предположить, что закономерностью является уменьшение адгезии после трибоиспытаний.

Модуль упругости, измеренный по наклону кривой: для образцов без УНТ и для образцов с малым значением УНТ (до 0,1 м.ч.) модуль Юнга сравнительно невелик, но с увеличением содержания УНТ (начиная с 0,3 м.ч.) происходит резкое увеличение модуля Юнга. Для этой области концентраций, (как и для случая сил адгезии) зависимость от количества УНТ выявить не удалось. После трибоиспытаний для всех образцов происходит уменьшение модуля Юнга.

Результаты изучения упругости методом модуляции силы показали, что упругость, измеренная этим методом, слабо отличается у разных образцов. Однако, после трибоиспытаний во всех случаях наблюдается заметное увеличение жёсткости образца.

Из проведенных исследований следует, что модификация базового состава резины углеродными нанотрубками существенно улучшает свойства резины. В частности, она становится более стабильной при трибоиспытаниях – рельеф поверхности изменяется незначительно, а элементный состав практически не меняется.

**Благодарности.** Работа проведена при поддержке гранта РНФ 14-29-00198-П (электронная микроскопия) и Государственного Задания- № Госрегистрации АААА-А17-117021310379-5 (зондовая микроскопия). Авторы благодарны Шкалею И.В. за проведение трибологических испытаний и Гайнутдинову Р.В. (ИК РАН) за помощь в исследовании адгезионных и вязко-упругих свойств.

**********

## ВЛИЯНИЕ МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ НА ФОРМИРОВАНИЕ ОКТАКАЛЬЦИЕВОГО ФОСФАТА

**Зобков Ю.В., Федотов А.Ю., Смирнов И.В., Дормидонтов Н.А., Тютькова Ю.Б., Комлев В.С., Баринов С.М.**

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

*acd313@imet.ac.ru*

Zobkov Yu.V., Fedotov A.Yu., Smirnov I.V., Dormidontov N.A., Tyutkova Yu. B., Komlev V.S., Barinov S.M.

INFLUENCE OF MAGNETIC FIELDS ON THE FORMATION OF OCTACALCIUM PHOSPHATE

Большой интерес среди различных материалов, используемых для изготовления костных имплантатов, представляет октакальцийфосфат (ОКФ). Материалы на основе ОКФ могут достаточно

легко трансформироваться в основной неорганический материал костной ткани - природный гидроксиапатит, обеспечивая при этом большую скорость трансформации по сравнению с остальными фосфатами кальция, что непосредственно влияет на время восстановления жизнедеятельности пациента. За счет метастабильного строения ОКФ незначительное воздействие температуры или изменение значения pH могут привести к необратимым процессам трансформации ОКФ в другие соединения ФК. Формование изделий на основе ОКФ спеканием или другими стандартными методами невозможно, поэтому необходимы новые технологические подходы, дающие возможность решения данной проблемы [1].

Один из методов формования матриксов ОКФ основан на трансформации исходной керамики из альфа-модификации трикальцийфосфата (α-ТКФ) в определенных буферных системах при температуре 37 ºС [2]. В условиях кислого буферного раствора, насыщенного анионами ортофосфатов, α-ТКФ перекристаллизовывается в дикальцийфосфат дигидрат (ДКФД), при этом сохраняя форму изделия на макроуровне. В дальнейшем ДКФД достаточно легко подвергается гидролизу в ОКФ в условиях щелочного буферного раствора на основе ацетата натрия, при этом механизм трансформации схож с таковым для α-ТКФ.

Процесс трансформации ДКФД в ОКФ проходит в несколько этапов. В условиях буферного раствора на основе ацетата натрия происходит растворение поверхности кристаллов ДКФД с образованием на границе ФК/жидкость пересыщенного относительно катионов кальция и анионов ортофосфатов слоя. Условия буферной системы обеспечивают кристаллизацию кристаллов ОКФ на поверхности керамического матрикса по эпитаксиальному методу. При полной трансформации поверхностного слоя керамики природа процесса имеет диффузионный характер. Данный процесс достаточно резко реагирует на изменения условий, такие как температура, значение pH, элементы примесей, что может быть использовано для регулирования процесса путем приложения к системе внешних воздействий [3].

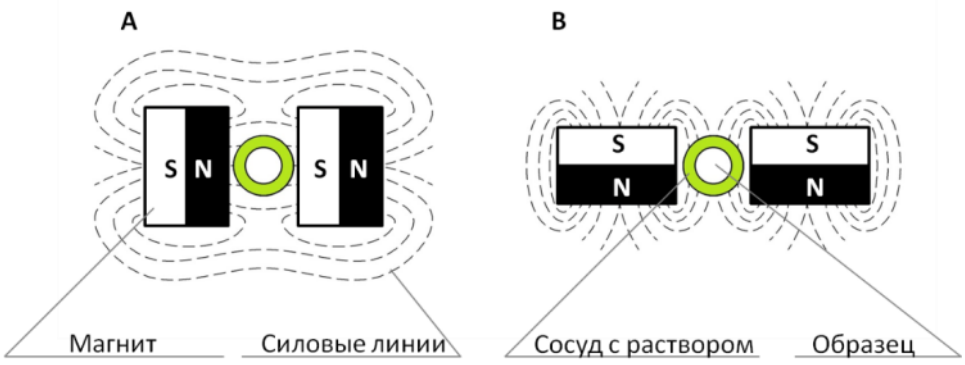



Рис. 1. Схемы расположений магнитов относительно образца.

В данной работе проводится исследование влияния направленных магнитных полей на процесс формирования структур ДКФД и ОКФ. Возможность влияния магнитных полей на процесс обуславливается наличием различных полярных комплексных соединений в буферных растворах, участвующих в процессах перекристаллизации.

Для проведения исследований были изготовлены керамические образцы в форме таблеток диаметром 8 мм и толщиной 1-2 мм на основе α-ТКФ и ДКФД массой 0,1 г. Таблетки были помещены в соответствующие буферные растворы в соотношении масса образца/объем жидкости равным 1/100. При трансформации α-ТКФ в ДКФД использовали раствор состава: 1,5М ацетат натрия с добавлением 0,07 М глютаминовой кислоты и 0,43 М ортофосфорной кислоты с pH, равным 5,5. При трансформации ДКФД в ОКФ использовали раствор 1,5М ацетата натрия с pH = 9±0,2. Расположение магнитов относительно таблеток показано на рисунке 1. Были использованы неодимовые магниты марки N38. Магнитная индукция, создаваемая магнитами, составляла 1±0,2 Тл.

На рисунке 2 приведены фотографии микроструктуры образцов ОКФ, полученных при воздействии магнитных полей различных направлений. При трансформации ДКДФ в ОКФ без приложения к системе магнитного поля (рис. 2 $A_1$, $A_2$) формируются пластинчатые кристаллы ОКФ, размером менее 7 мкм и толщиной до 1 мкм. Направление роста кристаллов перпендикулярно относительно поверхности подложки. Воздействие магнитного поля по варианту А (рис. 2 $B_1$, $B_2$) приводит к образованию более крупных кристаллов до 10 мкм с четко выраженной границей, при этом наблюдается уменьшение количества крупных пор на поверхности матрикса (рис. 2 $B_1$) за счет

их закупорки скоплениями плотноупакованных кристаллов. Приложение магнитного поля согласно варианту В (рис. 2 $C_1$, $C_2$) приводит к формированию кристаллов ОКФ меньшего размера – менее 2 мкм. За счет образования мелких кристаллов происходит раскрытие внутренних крупных пор исходной заготовки.

Таким образом, было выявлено влияние магнитных полей на процесс образования низкотемпературных фосфатов кальция и описан эффект их воздействия на формирование микроструктуры керамических матриксов. Была показана возможность использования магнитных полей для управления направлением роста кристаллов и регулирования размеров кристаллов на этапе формирования матрикса.

*Работа выполнена при поддержке программы Президиума РАН 37П.*

*Доступ к электронной базе данных научных публикаций получен в рамках государственного задания № 007-00129-18-00.*

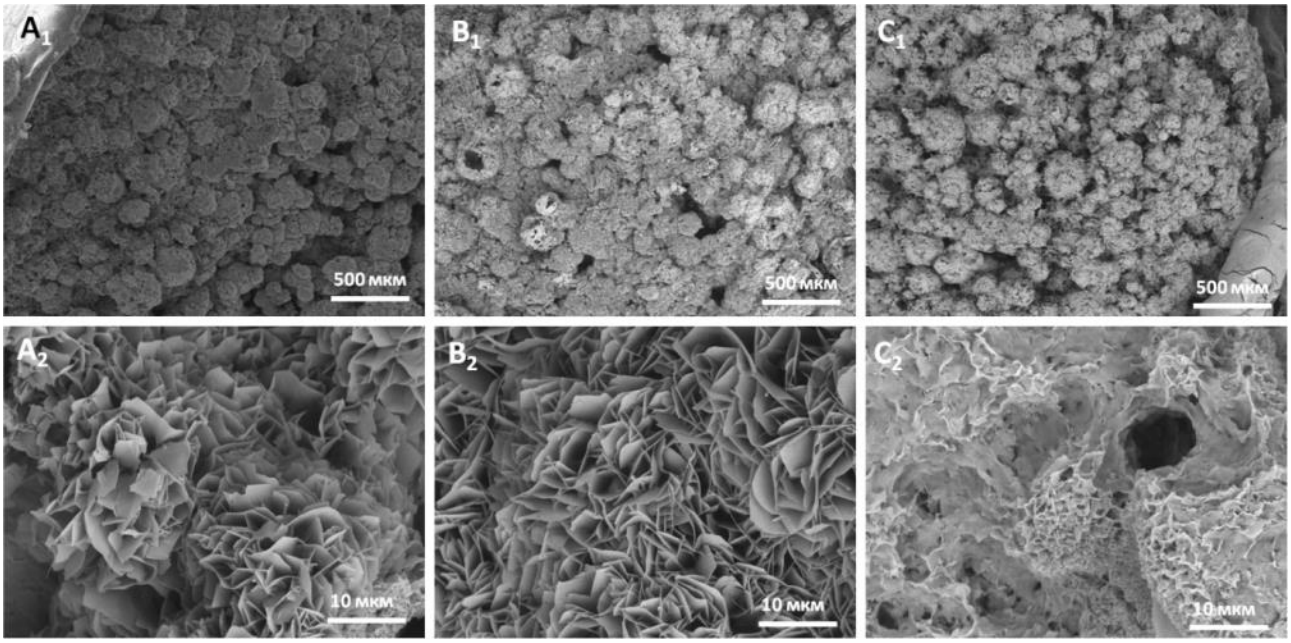



Рис. 2. Фотографии микроструктуры образцов состава ОКФ, полученные при вариантах расположений магнитов: А – без магнитов, В –вариант 1, С – вариант 2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Komlev V.S., Popov V.K., Mironov A.V. et al. // Front. Bioeng. Biotechnol. 2015. V.3. P.81-85. DOI: 10.3389/fbioe.2015.00081

2. Федотов А.Ю., Смирнов И.В., Баринов С.М., Комлев В.С. // Перспективные материалы. 2017. №4. С.23-28.

3. Бозо И.Я., Деев Р.В., Журавлева М.Н. и др. // Материаловедение. 2017. №5. С.33-37.

**********

## ЖАРОПРОЧНЫЕ СЛОИСТЫЕ КОМПОЗИТЫ ТВЕРДОФАЗНОГО ПРИГОТОВЛЕНИЯ ИЗ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ НИОБИЕВЫХ СПЛАВОВ И УПРОЧНЯЮЩИХ СОЕДИНЕНИЙ КРЕМНИЯ И УГЛЕРОДА

**Коржов В.П., Кийко В.М., Желтякова И.С.**

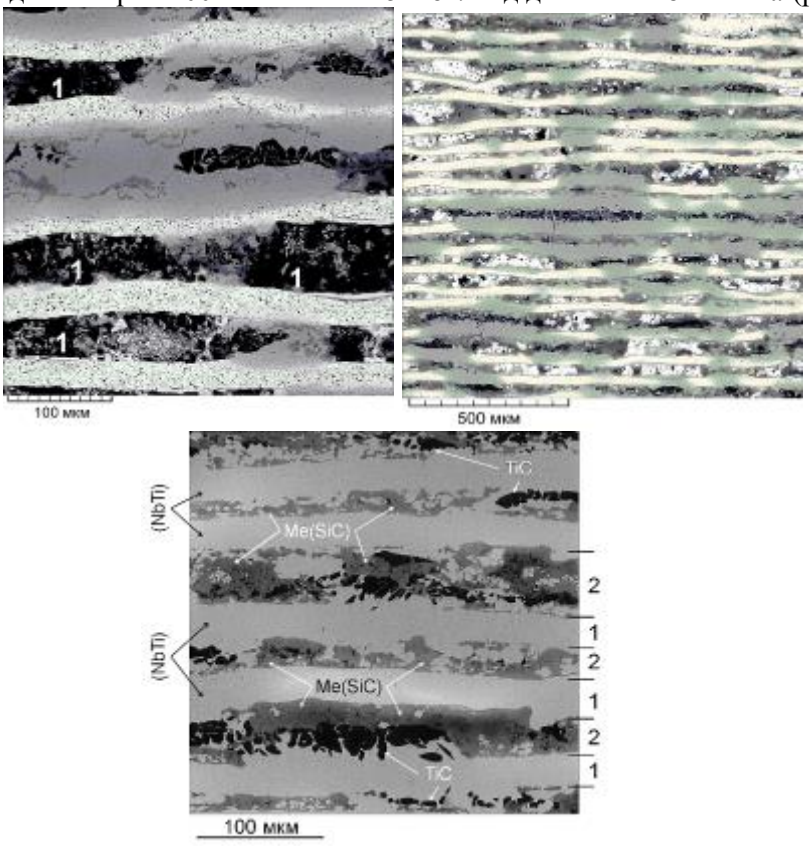
*Институт физики твердого тела Российской академии наук, Черноголовка, Россия*

korzhov@issp.ac.ru

## HEAT-RESISTANT LAYER COMPOSITES OF SOLID-PHASE PREPARATION FROM MULTICOMPONENT NIOBIUM ALLOYS AND REINFORCING COMPOUNDS OF SILICON AND CARBON

The aim of the work is to produce composites with a layered structure of multicomponent niobium alloys and reinforcing intermetallic compounds and carbides by the solid-phase interaction method in the process of diffusion welding of multilayered packets. The structure and characteristics of the heat resistance of composites are studied.

Проверялась возможность твердофазного получения композитов Nb/(Si–C) со слоистой структурой из вязко-пластичных слоев многокомпонентного Nb-сплава и слоев упрочняющих фаз Nb с Si и C. Плоские образцы толщиной ~2.6 *мм* получали диффузионной сваркой (ДС) многослойных пакетов из Nb-фольг толщиной 30 *мкм* с односторонним суспензионным покрытием смеси порошков 49.1Ti–19.8Mo–12.4Si–12.1$ZrH_2$–3.8Cr–2.8 мас.%Al и 55.2Nb–22.0Ti–8.9Mo–5.6Si–5.4$ZrH_2$–1.7Cr–1.2 мас.%Al. Цирконий был в виде гидрида титана. Водород удалялся при низких температурах уже в процессе нагрева. Углерод проникал за счет CO-атмосферы в камере для ДС. Состав покрытия без ниобия использовался в композите 3Nb/(Si–C), состав с ниобием – в композитах 4 и 5Nb/(Si–C). Сварка пакетов проводилась при 1400 °C в течение 5–10 *ч* под давлением 8–17*МПа* (рис. 1 и 2).

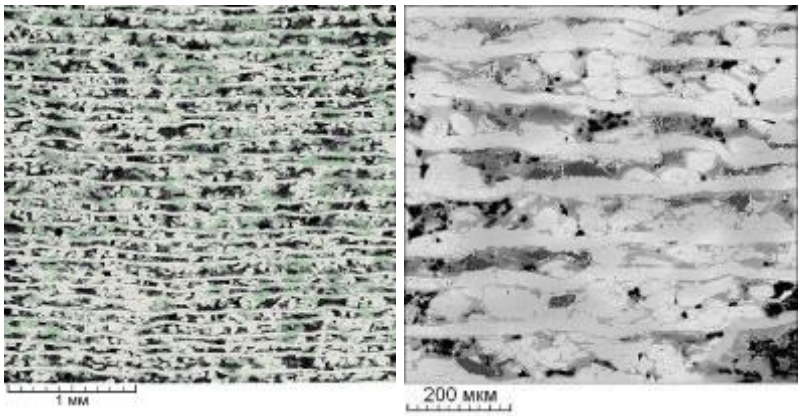



*а* *б* *в*

Рис. 1. Структура композита 3Nb/(Si–C) после 1-го этапа при 1400 °C в течение 30 *мин* под давлением 16.8 *МПа* (*а*) и после 2-го этапа ДС при 1400 °C, 3 *ч*, 14 *МПа* (*б* и *в*): 1 – пустоты после 1-го этапа там, где порошковая смесь ещё не спеклась (*а*); 1 – эвтектическая структура (Nb) + $Me_2C$ и 2 – TiC + Me(Si,C) (*в*)

Микроструктуру композитов исследовали с помощью локального рентгеновского спектрального анализа. Рассмотрение структуры композита после ДС складывалось из структуры слоев, наследовавших Nb-фольги и слоев, ассоциирующихся с металлическими покрытиями на Nb-фольгах. Ожидалось, что первые будут представлять структурные составляющие, ответственные за вязко-пластичность или трещиностойкость композита, вторые – за его жаропрочность.

*Композит 3Nb/(Si–C)* после 1-го этапа диффузионной сварки при 1400 °C в течение 30 *мин* имел наиболее многофазную и многообразную структуру (рис. 1*а*). По результатам структурных исследований в нем было выделено, по крайней мере, пять структурных объектов, отличавшихся концентрацией элементов, типом и составом фаз. После 2-го этапа ДС в течение 3 *ч* число обособленных структурных объектов в композите сократилось до трех. Структура композита претерпела и существенные качественные изменения. Во-первых, если после 1-го этапа ДС слои бывших Nb-фольг имели явно выраженную 3-фазную структуру из матричного сплава на основе ниобия заэвтектического состава и вторичных выделений ниобиевого карбида $(Nb,Me)_{2.00}(C,Si)_{1.00}$ и карбида титана TiC, то после 2-го этапа сварки вторичные выделения визуально не обнаруживались. Во-вторых, карбид титана по содержанию элементов стал ближе к стехиометрическому составу: сравним $(Ti,Me)_{1.12}C_{0.88}$, где Me – Zr и Nb (1) и $(Ti,Me)_{1.05}C_{0.95}$ (2). И, в-третьих, соединение $(Ti,Me)_{1.15}(Si,C)_{0.85}$ стало более близким к стехиометрической формуле AB – $(Ti,Me)_{1.05}(Si,C)_{0.95}$.




*а* *б*

Рис. 2. Макро- (*а*) и микроструктура (*б*) композитов 4Nb/(Si–C) и 5Nb/(Si–C) соответственно. Режимы ДС: 1400 °С , 5 *ч* при 8.4 *МПа* (*а*) и 1400 °С , 10 *ч* при 15.3 *МПа* (*б*)

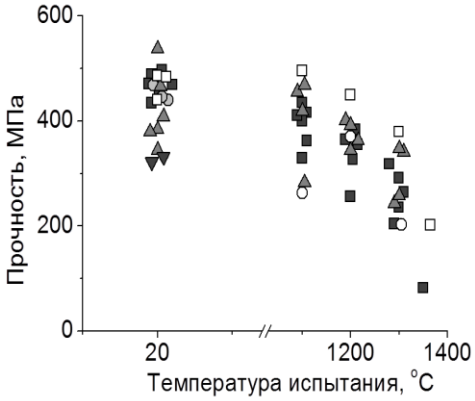



Рис. 3. Зависимости пределов прочности $\sigma_В$ композитов 3Nb/(Si–C) (▼), 4Nb/(Si–C) (■, ●,) и 5Nb/(Si–C) (▲, □,) и пропорциональности $\sigma_{ПЦ}$ композита 5Nb/(Si–C) (○) при испытаниях на изгиб в зависимости от температуры испытания: приложение нагрузки P перпендикулярно P⊥(ab) (■, ▲, ▼, ○) и параллельно плоскости слоев P||(ab) (●, □,)

*Композит 4Nb/(Si–C)* отличался от 3Nb/(Si–C) тем, что в состав покрытия был добавлен ниобий. После сварки при 1400 °С в течение 5 *ч* в структуре композита появились новые упрочняющие фазы. Кроме карбида титана TiC = $(Ti,Me)_{0.98}C_{1.02}$ были выявлены: карбидо-силицид $(Ti,Me)_{0.97}(C,Si)_{1.03}$ на основе титана и структурное образование состава $(Nb_{53.7}Ti_{0.45}Cr_{0.2})(Si_{30.6}C_{15.0})$, которое можно представить механической смесью $(Nb,Me)_2(C,Si)$ и соединения $(Nb,Me)_5(Si,C)_3$.

*Композит 5Nb/(Si–C)* был повторением 4Nb/(Si–C), но время и давление сварки были увеличены в 2 раза – с 5 до 10 *ч* и от 8.4 до 15.3 *МПа*. На структуре композита это отразилось тем, что карбид титана TiC стал ближе к стехиометрическому составу – $(Ti,Me)_{1.01}C_{0.99}$, а вместо карбидо-силицида титана и структурного образования на основе ниобия определялось только соединение на основе титана (Ti,Me)(Si,Al,C).

Трещиностойкая составляющая занимала в композитах 66% объема, на карбидную фазу приходилось 15%, на интерметаллическую фазу – 16% общего объема композита. На рис. 3 представлена зависимость большого количества экспериментальных данных по кратковременной прочности на изгиб от температуры испытания. Цель – продемонстрировать прочностные возможности композитов исследуемого типа при комнатной температуре и в температурном интервале от 1100 до 1300 °С. Если при комнатной температуре разрушение образца имело «больше хрупкий» характер, то при температурных испытаниях отклонение экспериментальных кривых нагрузка-перемещение от прямолинейной зависимости наблюдалось заметно раньше, чем разрушение образца. Так как структура композитов имела анизотропию, то нагрузка P прикладывалась не только перпендикулярно плоскости слоев (ab) – P⊥(ab). Как и ожидалось, при параллельной ориентации P||(ab) прочность была несколько выше (см. рис. 3, □).

Показательно, что предел прочности при комнатной температуре в пределах от 320 до 490 *МПа* (с

максимумом 540 *МПа*) не сильно превышал свои показатели при 1100 °С – 280–470 *МПа*. При 1300 °С $\sigma_B$ падал до уровня 210–350 *МПа*.

Измерения трещиностойкости К* проводились на образцах композита 5Nb/(Si–C) с надрезом на глубину, не превышавшую половины толщины образца, и также, как для прочности на изгиб, при двух ориентациях приложения нагрузки относительно поверхности слоев в композите. В отличие от прочности $\sigma_B$, уровень значений трещиностойкости при P||(ab) – К* = 7.9–12.9 $МПа \cdot м^{1/2}$ – был заметно ниже, чем при ориентации P⊥(ab) – К* = 10.8–15.8 $МПа \cdot м^{1/2}$.

Вывод. Показано, что твердофазный способ под воздействием температуры и давления, начинавшийся со слоистых композитов Nb/Al и Ti/Al, можно использовать для изготовления композитных материалов с многослойными структурами из многокомпонентных сплавов, в том числе не только жаропрочных, не прибегая к плавильным технологиям.

*Работа выполняется при финансовой поддержке РФФИ. Грант №17-03-00687 А.*

**********

## ВЛИЯНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОРОШКОВЫХ ИНОКУЛЯТОРОВ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ЛИТЕЙНЫХ СПЛАВОВ

**Судник Л.В. [1], Рудницкий Ф.И. [2], Рудницкий К.Ф. [1], Николайчик Ю.А. [2]**

[1] - *Республика Беларусь, г. Минск, ОХП «Научно-исследовательский институт импульсных процессов с опытным производством» ГНУ ИПМ.*

[2] - *Республика Беларусь, г. Минск, Белорусский национальный технический университет.*

*e-mail: 6987130@gmail.com*

INFLUENCE OF NANOSTRUCTURED POWDER INOCULANTS ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF CASTING ALLOYS

В технологии производства отливок из вторичных сплавов повышенное внимание к формированию первичной структуры весьма важно потому, что сформировавшаяся в результате кристаллизации структура, наследуется и после термической обработки.

Важнейшим технологическим приемом управления структурообразованием литых цветных и железоуглеродистых сплавов, обеспечивающим высокие служебные и эксплуатационные качества, является модифицирование расплава добавками различных элементов [1].

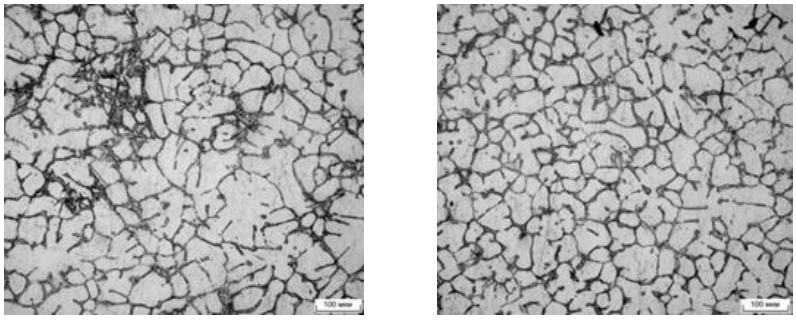
В настоящей работе проведены исследования влияния наноструктурированных порошковых инокуляторов на структуру и свойства некоторых литейных сплавов – антифрикционных на основе цинка, силуминов и быстрорежущей стали, предназначенной для изготовления литого режущего инструмента и технологической оснастки.

В качестве модифицирующих добавок для исследования их влияния на процесс структурообразования анифрикционного сплава системы цинк-алюминий-медь были выбраны наноструктурированные нитрид бора и одноводный гидрооксид алюминия (бемит). Анализ результатов металлографического анализа образцов исследуемого сплава показал, что вводимые нанодобавки кардинально меняют дисперсность, характер распределения и количественное соотношение структурных составляющих. Так при введении в расплав значительно увеличивается доля эвтектики, представляющей смесь двух твердых растворов. Особенно этот эффект проявляется при модифицировании нитридом бора и, в несколько меньшей степени, бемитом. В частности в структуре сплава обработанного нитридом бора фиксируется лишь небольшая доля (не более 10 %) первичных зерен α – твердого раствора, выстроенных в направлении осей дендритов. Установлено, что модифицирующий эффект нанодобавок проявляется как в инокулирующем, так и лимитирующем действии на кристаллизующийся расплав.

Одним из перспективных путей, связанным с существенным повышением механических и эксплуатационных свойств алюминиевых сплавов, является модифицирование расплавов мелкодисперсными частицами порошков карбидов, оксидов, нитридов и др. Тугоплавкие частицы, которые в зависимости от своих размеров могут, как измельчать структурные составляющие и способствовать формированию новых, так и являться составной частью образующегося композиционного материала. Применение недефицитных, дешевых и экологически безопасных порошковых добавок, например, на основе карбидов или оксидов в сочетании с традиционной рафинирующе-модифицирующей обработкой может обеспечить существенное повышение свойств литых изделий из вторичных алюминиевых сплавов. От размера частиц зависит преобладающий механизм влияния на формирование структуры и свойств алюминиевого сплава. Так, частицы

размером до 0,1 мкм оказывают сильный модифицирующий эффект при введении в сплав в количестве сотых долей процента, а порошки размером 1 - 40 мкм наряду с модифицированием структуры формируют композиционный сплав с повышенной твердостью и износостойкостью. При большем размере, например, абразивных частиц SiC в материале могут возникнуть трудности с механической обработкой. Из большого количества применяемых в качестве модифицирующих добавок (в основном карбидов и оксидов) для обработки сплава АК5М2 были выбраны порошки SiC и $Al_2O_3$, поскольку они оказывают различное влияние на структуру алюминиевых сплавов.

Микроструктура немодифицированного доэвтектического силуминов состоит из твердого раствора кремния в алюминии и эвтектики, в которой кремний находится в виде грубых игольчатых и пластинчатых включений, существенно снижающих прочность и пластичность сплавов. Поэтому модифицирование таких сплавов направлено в основном на измельчение эвтектического кремния. Так, в сплаве АК5М2 после ввода модифицирующих частиц происходит перераспределение структурных составляющих и диспергирование эвтектического кремния (рисунок 1). Иголки эвтектического кремния дробятся и приобретают более компактную округлую форму, уменьшаются размеры дендридов α-твердого раствора алюминия.



а) б)

а) исходный; б) после введения модифицирующих частиц

Рис. 1 - Микроструктура доэвтектического силумина АК5М2, х100

На основании полученных результатов установлено, что введение модифицирующих порошковых добавок во вторичные алюминиевые сплавы способствует повышению физико-технических и эксплуатационных свойств сплавов. При этом твердость изученных сплавов повышается на 20 - 30 %, износостойкость - в 3 - 4 раза, прочность - на 15 -24 % [2].

В качестве модифицирующей добавки, обеспечивающий комплексное воздействие на формирование структуры быстрорежущей стали выбран наноструктурированный диборид титана: бор, входя в состав эвтектики, повышает износостойкость, титан, являясь инокулирующим элементом – измельчает первичное зерно и увеличивает ударную вязкость. Комплексный модификатор помещали в специально предусмотренную реакционную камеру, форму и размеры которой в литниковой системе рассчитывали с учетом отливки.

Для структуры стали характерно наличие непрерывной сетки ледебуритной эвтектики по границам первичных зерен. По морфологическому строению эвтектика преимущественно веерообразная или пластинчатая на базе карбидов $M_2C$ и $M_6C$, в некоторых участках присутствуют карбиды МС в виде тонких сплошных пластин. По описанию структура образцов, полученных в данном эксперименте полностью соответствует структуре стали данного состава (0,8-0,88 % С, 3,8-4,3 % Cr; 5,5-6,5 % W; 4,5-5,5 % Mo; 1,87-2,1 % V), кристаллизующейся в условиях скоростей охлаждения 1-2 °С/с на стадии затвердевания, обеспечиваемых теплоаккумулирующей способностью формы из химически твердеющих смесей.

Микроструктуры образцов стали аналогичного состава, модифицированной наноструктурированным диборидом титана свидетельствуют об изменении условий кристаллизации под воздействием модификаторов и формировании иного распределения структурных составляющих. В частности сетка эвтектики разрывается, ледебурит локализуется в отдельных участках. Появляются колонии эвтектики скелетообразного морфологического типа, характерные для стали Р18 или борсодержащей стали. В центре первичных зерен фиксируются карбиды типа МС (VC, TiC). Сами первичные зерна более мелкие, преимущественно округлой формы. Изменение характера распределения структурных составляющих, а именно появление карбоборидной эвтектики по границам первичных зерен и карбидов на базе титана внутри них свидетельствует о том, что внутриформенные методы модифицирования могут быть использованы в технологических процессах

получения заготовок литого режущего инструмента и технологической оснастки [3].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. *Гаврилин И.В.* Плавление и кристаллизация металлов и сплавов.//Владим. гос. уни-т, Владимир, 2000.– 260с.
2. *Андрушевич А.А., Чурик М.Н., Казаневская И.Н.* Влияние порошковых добавок на структуру вторичных заэвтектических силуминов.// Материалы МНТК «Металлургия и литейное производство, Беларусь, 2007», с..268-269
3. *Чаус А.С., Рудницкий Ф.И.* Влияние модифицирования на структуру и свойства литых вольфрамомолибденовых быстрорежущих сталей.// МиТОМ, 1989 г., № 2, с. 27-32.

**********

## РАСЧЕТНО-ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ИСПЫТАНИЙ СОПЛОВОГО НАСАДКА ИЗ УККМ (C/SiC) С ТКАНО-ВЫКЛАДОЧНЫМ КАРКАСОМ

**Миронов В.В., Волкова Л.И., Волков Н.Н., Добриянов С.К., Цацуев С.М., Митина Н.А., Турутько А.И.**

*Государственный научный центр Российской Федерации федеральное государственное унитарное предприятие «Центр Келдыша», Москва, Россия*

superplume@mail.ru, dobriyanov88@gmail.com

## CALCULATED-EXPERIMENTAL ANALYSIS OF THE TESTS OF THE C/SIC NOZZLE EXTENSION WITH FABRIC LAYOUT CARCASS

Mironov V.V., Volkov N.N., Volkova L.I., Dobriyanov S.K., Tsatsuev S.M., Mitina N.A., Turutko A.I.

The main aim of the work was to study and analyze the changes in the structure of C/SiC nozzle during thermal tests. Thin sections of composite samples were analyzed to determine the process of destruction of the material.

В настоящее время сфера применения композиционных материалов (КМ) на углеродной основе расширяется с каждым годом. Постоянно появляются новые методы изготовления КМ, усовершенствуются существующие технологии. Одним из современных способов изготовление изделий из КМ является технология газофазного насыщения углерод-углеродных ткано-выкладочных заготовок карбидом кремния (материал типа C/SiC).

Благодаря своим уникальным свойствам эти материалы используются в космической технике, в том числе и для изготовления сопловых насадков в ЖРД и РДТТ, где основной проблемой становится стойкость насадков в высокоокислительной среде при длительном времени работы и температуре конструкции более 1700К. Поэтому для образцов, сделанных по новой технологии необходимо проведение ряда экспериментальных и теоретических исследований.

Целью данной работы является изучение и анализ изменения структуры и состава материала, на примере модельного соплового насадка из КМ типа C/SiC, а также проведение сравнения экспериментальных данных с теоретическими расчетами, выполненными по методике, разработанной в Центре Келдыша.

На стенде отделения №1 ГНЦ ФГУП "Центр Келдыша" проводились огневые испытания моделей сопловых насадков, изготовленные ОАО "Композит". Один из образцов успешно прошел испытания, суммарное время которых более 600 секунд.

По расчетной методике определялись тепловое состояние и унос материала на протяжении всего эксперимента. Рассчитывалось количество образовавшиеся пленки диоксида кремния и её влияние на унос карбида кремния. Проводилось сравнение данных расчета с экспериментальными, основанными на показаниях термопар и тепловизора, а также данных, полученных с обработанных на микроскопе микрошлифов, вырезанных из соплового насадка после испытаний.

На основе проведенной работы можно давать прогноз о работоспособности материала и использовать этот опыт для оценки материалов, изготовленных по другой технологии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Ю.В. Полежаев, Ф.Б. Юревич — Тепловая защита — М. «Энергия», 1976
2. В.И. Елчин, Б.В. Лукин, А.Е. Раутборт и др. - Исследование поведения конструкционного материала с высоким содержанием карбида кремния в различных газовых средах при высоких

температурах - «Материалы для канала МГД-генератора». М., Наука, 1969

3. Процессы в гибридных ракетных двигателях – под ред. А.С. Коротеева - М., Наука, 2008
4. Jorgensen P.J. - Effects of oxygen partial pressure on oxidation of SiC – Ibid, vol. 43, №4, p. 209-212, 1960
5. Справочник: Коррозия конструкционных материалов - Т.1 М., «Интермет инжиниринг», 2000
6. Nathan S.Jacobson – Corrosion of silicon-based ceramics in combustion environments – J.American Ceramic Society, 76, 3-28,1993
7. В.И. Бояринцев, Ю.В. Звягин — Исследование разрушения углеграфитовых материалов при высоких температурах. - Теплофизика высоких температур, т.13, №5, 1975.
8. Глушко В.П., Гурвич Л.В. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ - М.: Наука, 1978
9. Самарский А.А. Теория разностных схем - М., Наука, 1989 – с. 616.
10. В.В. Горский, А.Н. Гордеев, Т.И. Дудкина - Аэротермохимическая деструкция карбида кремния, омываемого высокотемпературным потоком воздуха - Теплофизика высоких температур, т.50, №5, 2012.
11. О.В. Александров, А.И. Дусь — Модель термического окисления кремния на фронте объемной реакции — Физика и техника полупроводников, т.42, вып.11, 2008
12. В.В. Горский – Теоретические основы расчета абляционной тепловой защиты – М.: Научный мир, 2015

**********

## МЕТОДИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭФФЕКТИВНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК РАЗРУШЕНИЯ УГЛЕРОД-КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, ИЗГОТОВЛЕННЫХ ПЛЕТЕНИЕМ УГЛЕРОДНЫХ НИТЕЙ.

**Миронов В.В., Волкова Л.И., Волков Н.Н., Добриянов С.К., Баскаков В.Н., Митина Н.А., Турутько А.И.**

*Государственный научный центр Российской Федерации федеральное государственное унитарное предприятие «Центр Келдыша», Москва, Россия*

*superplume@mail.ru, dobriyanov88@gmail.com*

THE METHODICAL ISSUES OF DEFINITION THE EFFECTIVE CHARACTERISTICS OF DESTRUCTION C/SIC COMPOSITES FORMED BY WEAVING CARBON FILAMENTS.

Mironov V.V., Volkova L.I., Volkov N.N., Dobriyanov S.K., Baskakov V.N., Mitina N.A., Turutko A.I.

The main aim of the work was to develop the method of definition the characteristics complex influencing the destruction of the C/SiC composites during thermal tests. The electric heating installation for researching the processes of destruction of the C/SiC composites in interaction with individual substances and their mixtures is presented.

Механизмы разрушения УККМ требуют экспериментального исследования и описания, что обуславливает необходимость разработки соответствующих моделей и расчетных методик.

Определение входящих в модель разрушения параметров – эффективных констант процесса деструкции, необходимо для практического применения методики, в том числе для прогнозирования работоспособности материала в теплонапряженных элементах конструкций натурных изделий при их штатном функционировании.

Основной целью работы являлась разработка методики определения совокупности параметров, входящих в описание модели разрушения УККМ типа C/SiC с объемным насыщением SiC, в том числе с дополнительным покрытием из SiC.

Для реализации изложенной методики используется экспериментальная электронагревательная установка на базе ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша», предназначенная для исследования процесса разрушения КМ при взаимодействии с индивидуальными веществами и с их заданными контролируемыми смесями при заданной температуре рабочей поверхности образца КМ и заданном давлении в широком диапазоне их изменения.

Механизм разрушения УККМ с объемным насыщением SiC и с покрытием из SiC в окислительной среде многостадиен и охватывает полную картину процессов деструкции, происходящих как на поверхности, так и во внутренних слоях материала. Каждый из типов КМ, на которые подразделяется исследуемый материал, отличает свой механизм разрушения и,

следовательно, для исследования и описания процесса деструкции каждого из них требуются отдельные методики, обобщение которых даёт представление о целостной картине разрушения УККМ C/SiC с покрытием SiC.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Ю.В. Полежаев, Ф.Б. Юревич — Тепловая защита — М. «Энергия», 1976
2. В.И. Бояринцев, Ю.В. Звягин — Исследование разрушения углеграфитовых материалов при высоких температурах. - Теплофизика высоких температур, т.13, №5, 1975.
3. Процессы в гибридных ракетных двигателях – под ред. А.С. Коротеева - М., Наука, 2008
4. В.В. Горский, А.Н. Гордеев, Т.И. Дудкина - Аэротермохимическая деструкция карбида кремния, омываемого высокотемпературным потоком воздуха - Теплофизика высоких температур, т.50, №5, 2012.
5. Губертов А.М., Миронов В.В., Борисов Д.М. и др. Газодинамические и теплофизические процессы в ракетных двигателях твердого топлива. / под ред. А.С. Коротеева. М.: Машиностроение. 2004.
6. В.В. Миронов, Л.И. Волкова, С.К. Добриянов и др. – Исследование механизмов разрушения углерод-керамических композиционных материалов в высокотемпературных окислительных средах. – Энергетика.РАН, №5, 2016.

**********

## МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ КЕРАМИЧЕСКИХ КОНСТРУКЦИЙ ДЛЯ ЭФФЕКТИВНОЙ ИНФИЛЬТРАЦИИ ОСТЕОГЕННЫХ ФАКТОРОВ

**Тетерина А.Ю.[1] Федотов А.Ю.[1], Перелома И.С. [1], Баранов О.В.[1], Комлев В.С.[1], Баринов С.М.[1]**

*[1] Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Россия, Москва, 119334, Ленинский проспект 49*

a.y.teterina@gmail.com

SURFACE MODIFICATION OF CERAMIC STRUCTURES FOR HIGHLY EFFECTIVE INFILTRATION OF OSTEOGENIC FACTORS

Teterina A.Yu., Fedotov A.Yu., Pereloma I.S., Baranov O.V., Komlev V.S., Barinov S.M..

Для придания материалу биологических свойств, по сравнению с известными методами, более перспективным является метод биомиметического осаждения из буферных растворов.Известные методы, используемые для нанесения слоя фосфата кальция на поверхность имплантатов, такие как электрохимическое осаждение, плазменное напыление, золь-гель осаждение, электрофоретическое осаждение, ионное осаждение, горячее изостатическое прессование и лазерного напыление, связаны с физическими условиями, которые далеки от физиологических и, что самое важное, проводятся при достаточно высоких температурах [1]. Нанесение кальций фосфатного покрытия на имплантат высокотемпературным методом исключает возможность внедрения биологических молекул и может привести к термическому разложению материала. Таким образом, в большинстве случаев, биологические объекты не могут быть нанесены на поверхность имплантатов. Достоинством метода биомиметического нанесения фосфатов кальция является использование физиологических температур, что позволяет инкорпорировать биологические агенты (белки, факторы роста) в материал сохраняя их биологическую активность [2,3]. Образование такого слоя инициируется переходом ионов кальция и фосфора через буферные растворы, среди которых самым оптимальным является SBF, моделирующий по своему составу внеклеточную жидкость организма [4,5]. Такая жидкость обычно близка по составу к плазме крови и содержит фосфат- и карбонат-ионы. В результате изменения произведения ионных активностей в жидкости и при наличии соответствующих центров, происходит биомиметическая кристаллизация фосфатов кальция на поверхности материала. Фазовый состав покрытия зависит от химического состава SBF, его кратности, изменяя концентрацию всех составляющих или сдвигая в сторону определенных его компонентов можно осаждать как аморфный фосфат кальция, так и апатитоподобный.

В ходе работы была разработана методика нанесения поверхностного слоя фосфатов кальция на керамическую подложку – трикальцийфосфат (ТКФ), октакальциевый фосфат (ОКФ) и изучены микроструктура и состав осажденных фосфатов в зависимости от условий проведения процесса.

Было показано, что керамические матриксы могут быть покрыты слоем фосфата с использованием измененной физиологической жидкости без каких-либо дополнительных модификаций поверхности, при этом физико – химические и морфологические свойства самих покрытий не зависят от геометрии или химии поверхности трехмерных структур, лежащих в основе материала. Однородные покрытия аморфного фосфата кальция (АФК) на керамических матриксах достигались, предположительно, за счет увеличения концентрации физиологической жидкости и, как следствие, создания условий создания центров кристаллизации в растворе, в котором рост самих кристаллов ингибировался присутствием ионов магния. Косвенно это можно подтвердить изменением pH раствора в ходе биомиметического осаждения. Так, в случае осаждения АФК на керамический матрикс на основе ТКФ использовался пятикратный раствор жидкости, моделирующей внеклеточную жидкость организма человека (5*SBF). Керамические гранулы ТКФ выдерживали в растворе 5*SBF при 37 ° С в течение 24 часов, при этом pH исходного раствора изменялся от 6,5 до 8,2 в конце этого периода. После биомиметического осаждения материалы промывали деионизированной водой и сушили на воздухе при температуре окружающей среды в течение 10 часов. По результатам дальнейших исследований полученный таким образом слой фосфата кальция покрывает керамические гранулы равномерным тонким слоем толщиной 1 – 3 мкм. Изучение с применением сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энерго – дисперсионного анализа (ЭДА) показали, что на керамической подложке нанесено плотное и однородное покрытие на основе кальция и фосфора (CaP). Этот слой состоит из сферических CaP глобул диаметром 0,2-0,4 мкм.

Дальнейшая выдержка керамических матриксов (свыше 24 часов) в 5*SBF приводит к постепенному частичному растворению АФК покрытия и его преобразованию в гидроксиапатит (ГА) или, при выдержке более 120 часов в карбонат гидроксиапатит (КГА). Эти преобразования сопровождаются незначительным снижением pH раствора (в пределах 0,3-0,6). Подобные изменения показывают, что возможна дополнительная модификация биомиметически осажденного слоя путем изменения неорганической составляющей физиологической жидкости, концентрации и времени выдержки.

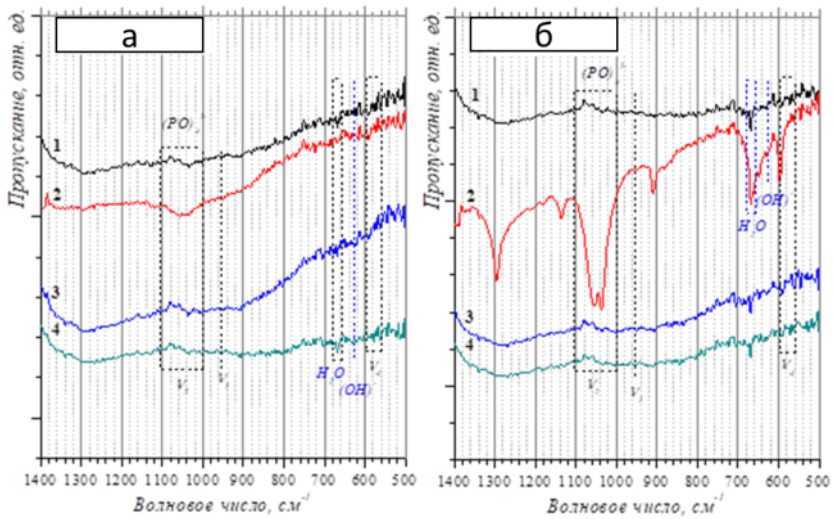



Рис. 1. ИК – спектры поглощения образцов, выдержанных в 2*SBF(а) и 5*SBF (б) при 37°С (1, 2) и 50°С (3, 4) в течение 12 (1, 3) и 24 часов (2, 4)

В качестве подтверждения данных о химическом составе осажденного АФК были проведены исследования формирования фосфатных групп на образцах методом ИК – спектроскопии (рис.1). Для образцов, обработанных при 37 °С в течение 24 часов в обоих растворах, наличие пиков, характерных для кальций фосфатных материалов, наиболее заметно. Самый значительный спектр по выраженности и интенсивности пиков, полноценности комбинаций мод характеризует образец, полученный при 37 °С в пятикратном растворе, обработанном в течение 24 часов. На ИК-спектре указанного образца высота полос, соответствующих фосфат-аниону моды □□□превышает более, чем в 10 раз, высоту аналогичных полос спектра образца, полученного из двухкратного раствора. Это, в свою очередь, отражает изменение количества ФК-материала в структуре керамических матриц из двух различных концентраций раствора.

В результате работы были подобраны условия, позволяющие биомиметическое осаждение фосфата кальция на керамическую матрицу. Дальнейшее изучение и исследование такого метода нанесения и модифицирования поверхности минеральных, полимерных или композиционных каркасов позволит обеспечивать сорбцию различных биологически активных веществ из биологических жидкостей, качественную остеоинтеграцию имплантата с тканями и формировать в короткие сроки тканеспецифический костный эквивалент. Изучение и применение таких материалов позволит достигнуть качественного остеогенеза при замещении критических дефектов сложной геометрии и снизить частоту осложнений.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №18-33-00955.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Баринов С.М., Комлев В.С. Биокерамика на основе фосфатов кальция. М: Наука, 2005.
2. Kolk A., Handschel J., Drescher W. et al. Current trends and future perspectives of bone substitute materials - from space holders to innovative biomaterials. J Craniomaxillofac Surg. 2012. V. 40(8). P.706-718.
3. Samavedi S., Whittington A.R., Goldstein A.S. Calcium phosphate ceramics in bone tissue engineering: A review of properties and their influence on cell behavior. Acta Biomater. 2013. V. 9 (9). P.8037–45.
4. 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.
5. Oryan A., Alidadi S., Moshiri A., Maffulli N. Bone regenerative medicine: classic options, novel strategies, and future directions. J Orthop Surg Res. 2014. V. 9(1). P.18-42.

**********

## ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СТЕКЛА И ПОЛИМЕРА

**Задорожный В.Ю.[1], Шабанова Е.А.[1], Задорожный М.Ю.[1], Чурюканова М.Н.[1], Степашкин А.А.[1], Калошкин С.Д.[1], Лузгин Д.В.[2]**

*[1]Национальный исследовательский технологический университет МИСиС, Москва, Ленинский пр-т, дом 4, Россия*

*[2] Институт исследований перспективных материалов, Университет Тохоку, Катахира 2-1-1, Аоба-Ку, Сендай, Япония*

*vuz@misis.ru*

PREPARATION AND INVESTIGATION OF THE COMPOSITE MATERIALS BASED ON METALLIC GLASS AND POLYMER

Двухфазные материалы получают всё большее распространение, так как они способны сочетать в себе, в оптимальном соотношении, требуемый комплекс эксплуатационных свойств. Особенно важными свойствами, с точки зрения эксплуатации, являются такие механические свойства как прочность и пластичность материала. Известно, что металлические стёкла обладают уникально высокими показателями прочности, но, как правило, отсутствием пластичности, особенно на растяжение. Полимеры, в свою очередь, обладают высокими показателями пластичности, а также обладают малой плотностью. Поэтому создание нового класса легких и прочных двухфазных материалов на основе металлического стекла и полимера помогло бы решить задачу, связанную с улучшением механических свойств конструкционных материалов, т.е. получить материал с уникально высоким показателем удельной прочности и пластичности. В этой связи, настоящая работа направлена на решение проблемы получения двухфазных металл/полимерных материалов с высокой удельной прочностью, хорошей пластичностью и высокой износостойкостью.

В работе был получен композиционный материал на основе металлического стекла $Al_{85}Ni_5Y_8Co_2$ с политетрафторэтиленом (PTFE, около 1% масс.). Основной особенностью является то, что выбранный сплав металлического стекла ($Al_{85}Ni_5Y_8Co_2$) обладает интервалом температур существования переохлаждённой жидкости несколько ниже, чем температура вязкого течения полимера (PTFE). Такая разница температур должна способствовать получению композиционного материала на основе металлического стекла, при сохранении мелких включений полимерных частиц, которые способны улучшить итоговые трибологические свойства композита.

Композиционные материалы на основе металлического стекла $Al_{85}Ni_5Y_8Co_2$ и политетрафторэтилена были получены методом механического легирования с последующим искровым плазменным спеканием. Спекание проводили в области температур существования переохлаждённой жидкости металлического стекла. При исследовании структуры и теплофизических

свойств полученных образцов из металлического стекла и полимера было обнаружено, что композиционные образцы ($Al_{85}Ni_5Y_8Co_2$ / PTFE) имеют относительно высокую теплопроводность, но формирование кристаллических фаз (в процессе продолжительного нагрева), включая фазу оксида алюминия на границе между частицами металлического стекла, плохо влияет на механические свойства. Полученные результаты теплофизических свойств близки по своим значениям к результатам композитов с другими составами металлического стекла, которые были опубликованы в наших предыдущих работах [1, 2].

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-52-53027.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

[1] M.Yu. Zadorozhnyy et al. Materials & Design 92 (2016) 306 -312.
[2] V.Yu. Zadorozhnyy et al. Journal of Alloys and Compounds 707 (2017) 264-268.

**********

## ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ТЕРМОПЛАСТИЧНОЙ МАТРИЦЕЙ ДЛЯ АЭРОКОСМИЧЕСКОЙ ТЕХНИКИ

**Андреев В.Н.[1], Чесноков А.В.[1], Тимофеев И.А.[2], Старцев В.А.[1], Перевезенцев В.А.[1]**
*[1]ГБОУ ВО МО «Технологический университет» МО, Королев, Россия*
*[2] ОАО «Композит», МО, Королев, Россия*
andreev.v@ut-mo.ru

## POLYMERIC COMPOSITE MATERIALS WITH THERMOPLASTIC MATRIX FOR AEROSPACE TECHNOLOGY

The paper summarizes the current research results of the Engineering Center "High-Temperature Composite Materials" on the development of technologies for the production of composite materials with a thermoplastic matrix. The research direction covers the creation of composite materials and products from them, using the following technologies: thermo-pressure casting; contour braiding; thermal pressing; extrusion.

В работе обобщены текущие результаты исследований Инжинирингового центра «Высокотемпературные композиционные материалы» по разработке технологий получения композиционных материалов (КМ) с термопластичной матрицей. Направление исследований охватывает создание КМ и изделий из них по следующим технологиям: термотрансферное литье под давлением; контурное плетение; термическое прессование; экструзия.

В последние время, в качестве матриц для волокнистых полимерных композиционных материалов (ПКМ), широкое применение получили термопласты. Важной технологической сложностью изготовления ПКМ является низкий показатель текучести расплава, который препятствует проникновению расплава вглубь межфиламентного пространства жгутов. В статье представлена информация о текущих результатах Инжинирингового центра по созданию ПКМ с термопластичной матрицей.

Одним из направлений исследований является технология термотрансферного литья под давлением, в работе приведены результаты отработки режимов получения высокотемпературного легкого крепежа из суперконструкционных пластиков, таких как: стекло-наполненный (40%) полифениленсульфид (ПФС); угле-наполненный (40%) полиэфирэфиркетон (ПЭЭК); полиэфиримид (ПЭИ), а также композиция на его основе, армированная базальтовыми волокнами (40%). Работы проводились на двух термопластавтоматах: вертикальном Shanghai Langle Machinery Co. производства КНР; горизонтальном, Arburg производства Австрии. На начальном этапе изготовлена пресс-форма и проведена отработка процесса литья под давлением. Полученные при отработке режимов литья изделия, прошли испытания по определению физико-механических характеристик, а также проведен анализ их микроструктуры. Выявлены недостатки литниковой системы пресс-формы, проведены работы по ее модернизации. Подобраны режимы литья для каждого из используемых в работе материалов. Проведено сравнение полученных характеристик изделий из каждого материала. Разработаны и введены Технические условия на крепежные детали и соединения из ПКМ.

Получены режимы изготовления образцов КМ в виде листового материала – ламината, на основе углеродной ткани и ПЭЭК в виде пленки. Расчетом и корректировкой по экспериментальным данным удалось подобрать рациональные параметры режима нагрева и прессования. Достигнута равномерность заполнения пор ткани связующим и получен равнотолщинный материал.

Апробированы технологии пропитки объемно-тканных преформ ПЭЭК, выявлена необходимость создания давления более 140 атм, для глубокого проникновения расплава вглубь преформы. Проведен ряд экспериментов по созданию образцов ПКМ методом прессования.

Приоритетным направлением исследований является освоение технологии создания гибридной нити, состоящей из углеродного волокна и термопластичной мультифиламентной нити, а также технологии ее переработки в изделия методами контурного плетения, прессования и др. При применении гибридной нити повышается равномерность распределения термопластичных и углеродных нитей в материале, что благоприятствует формованию материалов с лучшими характеристиками.

**********

## ОБОСНОВАНИЕ И ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДОВ И СРЕДСТВ НЕРАЗРУШАЮЩЕГО КОНТРОЛЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

**Быченок В.А.[1], Федоров А.В. [2], Беркутов И.В. [2]**

*[1] ООО «НТЦ «Эталон», г. Санкт-Петербург, Россия*

*[2] Университет ИТМО, г. Санкт-Петербург, Россия*

berk.iv@mail.ru

JUSTIFICATION AND EXPERIENCE OF APPLICATION OF METHODS AND MEANS OF NONDESTRUCTIVE CONTROL OF COMPOSITE MATERIALS

Одним из важных аспектов расширения использования углерод-углеродных композиционных материалов (УУКМ) является эффективный неразрушающий контроль их качества. Из-за своей сложности, в ряде случаев, технологический процесс изготовления УУКМ не дает 100 % гарантии получения заготовки, соответствующей заданным требованиям. Поэтому поиск методов неразрушающего контроля для применения в лабораторной практике и, в особенности, в производстве УУКМ и изделий из них является актуальной задачей.

Следует учитывать, что УУКМ являются неоднородными и анизотропными. Для оценки их качества и соответствия требованиям необходимо проводить интегральную оценку свойств в каком-либо объеме. Контроль компонентов УУКМ (волокна и связующего) не позволяет гарантировать постоянство характеристик готового изделия [1].

Одним из перспективных видов неразрушающего контроля УУКМ является акустический. Как правило, в требованиях к УУКМ указываются значения плотности, пределов прочности на сжатие, растяжение и изгиб, модулей упругости. Упругие модули прямо связаны с акустическими свойствами материала. В настоящее время для определения модуля нормальной упругости широко используются методы индентирования. Но, как указывают авторы [1], несмотря на то, что методы индентирования позволяют установить параметры (твердость и модуль нормальной упругости) составляющих композита, оценить интегральные характеристики в настоящее время затруднительно.

В свою очередь модули упругости материалов можно определять на основе результатов акустических измерений. При этом, при реализации ультразвукового акустического метода следует обратить внимание на большое поглощение и рассеяние ультразвуковых волн (УЗВ) в УУКМ на высоких (мегагерцовых) частотах. Поэтому измерения приходится проводить на низких частотах (в диапазоне от 100 до 1000 кГц). На этих частотах пьезоизлучатели традиционных размеров испытывают сложные колебания. Кроме продольных УЗВ, излучаемых в поршневом режиме, присутствуют радиальные, изгибные и т.д. Поэтому излучаемый импульс содержит широкий спектр частот, значительно изменяющийся при прохождении через УУКМ. Это затрудняет оценку параметров распространения УЗВ, в первую очередь времени распространения УЗВ.

В данной работе представлены результаты исследований, которые проводились сравнительным методом на заготовках из УУКМ призматической формы, условно разделенных по признакам: 1-ая заготовка (механические свойства материала соответствуют техническим условиям); 2-ая заготовка (материал обладает низкими механическими свойствами); 3-я и 4-ая - заготовки (присутствие дефекта типа «поведенный каркас»).

Для проведения измерений был разработан комплект ультразвуковых преобразователей с частотами генерируемых УЗВ 250 кГц, 500 кГц и 1 МГц. Все преобразователи были снабжены полиуретановым протектором для осуществления «сухого» акустического контакта. С целью получения зондирующих импульсов с большой амплитудой был разработан и изготовлен электронный блок, включающий генератор и два приемных канала. Генератор дает возможность

получения импульса возбуждения с амплитудой более 600 В. Управление электронным блоком и обработка результатов измерений осуществляется с компьютера. Связь электронного блока с компьютером осуществляется по USB интерфейсу. Двухканальный приемный тракт имеет широкополосные усилители каждого канала с диапазоном пропускания от единиц Гц до нескольких МГц. Программное обеспечение позволяет регистрировать время распространения и амплитуду УЗВ. Для оценки изменения формы импульса предусмотрено построение спектра сигнала информационной области импульса. Информационная область импульса определяется исходя из решаемой задачи.

Измерения проводились по следующей методике. На первом этапе, так как предполагается, что заготовка является неоднородной по объему, она разбивалась на области. В последующем измерения проводились по данным областям. В процессе подготовки эксперимента с заготовками из УУКМ были проведены предварительные измерения, в результате которых было установлено, что преобразователи на частоту 1 МГц, не позволяют получить сигналы достаточной амплитуды для всех имеющихся в наличии образцов. В то же время датчики на данную частоту позволяют получить сигналы от отражателей, находящихся в материале заготовок, при одностороннем прозвучивании по раздельной схеме излучения – приема. Это в дальнейшем может быть использовано для контроля дефектов типа расслоение в заготовках с толщинами до 20 мм. Преобразователи на частоту от 200 до 500 кГц уверенно прозвучивали все имеющиеся образцы (заготовки). При этом на частотах от 400 до 500 кГц сигнал подвергался более значительным изменениям при прохождении через объект контроля. Данные результаты измерений показали возможность получения на данных частотах информации, связанной со структурой материала и имеющимися дефектами.

Дальнейшие экспериментальные исследования проводились теневым ультразвуковым методом в трех ортогональных направлениях прозвучивания. В процессе исследования фиксировались следующие параметры УЗВ: время распространения; амплитуда сигнала; центральная частота спектра.

По результатам исследований определено, что наибольшие отличия в значениях характеристик имеет центральная частота спектра сигнала прошедшего через заготовку. В заготовке №1 центральная частота спектра практически не изменяется. Для заготовок №2 и №3 центральная частота спектра сигнала прошедшего через заготовку отличается от центральной частоты спектра заготовки №1 на 39 и 47 % соответственно. Данные результаты свидетельствуют о том, что данный параметр может быть принят в качестве информативного при отбраковке заготовок изделий из УУКМ.

Следующий параметр, который может быть выбран в качестве информативного, это затухание сигнала. Обычно, затухание мало используется при отбраковке изделий в производственном процессе, так как требуется создание одинаковых условий для передачи сигнала во всем измерительном цикле. Но в данном случае речь идет об отличии в десятки раз. При этом следует учитывать, что при измерениях с «сухим» контактом (в нашем случае полиуретановый протектор) необходимо обеспечить постоянство усилия прижима датчика к объекту контроля, так как от этого в значительной степени зависит амплитуда регистрируемого сигнала.

Третий важный параметр – это скорость распространения УЗВ. Из-за неоднородности материала заготовок скорость распространения поперечной УЗВ различается при измерениях в одной точке, но при разной ориентации смещений в волне относительно заготовки. Скорость распространения продольной УЗВ также изменяется в зависимости от направления прозвучивания и от заготовки к заготовке пропорционально изменению свойств материала.

Рассчитанные на основе измеренных плотности образцов и скорости распространения УЗВ упругие динамические модули [2] самые высокие у заготовки №1. Зная модуль нормальной упругости и предельное удлинение материала можно рассчитать предел прочности, хотя бы примерный, позволяющий оценить пригодность заготовки для того или иного изделия.

Полученные результаты говорят о хорошей перспективе использования ультразвукового акустического метода для неразрушающего контроля УУКМ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Крень А.П., Протасеня Т.А., Кутепов А.Ю. Механическое поведение углерод-углеродных композиционных материалов при индентировании // Материалы 8-ой Международная научно-техническая конференции «Приборостроение – 2015», Минск, БНТУ, 25–27 ноября 2015 г., том 1 – С.240-242.

2. Новацкий В. Теория упругости. М.: Мир, 1975. 872 с.

**********

# МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЛЕТЕНЫХ СТРУКТУР ДВОЙНОЙ КРИВИЗНЫ

**Чесноков А.В.[1], Тимофеев И.А.[2], Старцев В.А.[1], Грачев Ф.А.[2], Николаенко М.А.[3]**
*[1]ГБОУ ВО МО «Технологический университет» МО, Королев, Россия*
*[2] ОАО «Композит», МО, Королев, Россия*
*[3] ООО НТЦ «АПМ», МО, Королев, Россия*
chesnokov@ut-mo.ru

SIMULATION OF PLAIN STRUCTURES OF SPATIAL CURVATURE

The paper presents the results of the development of the woven structure model of layers on the varying shape of the cross-section of the mandrel along the axis with spatial curvature. The developed mathematical apparatus for modeling woven structures is built into the created software. The results of building models of woven structures are presented. To make it possible to obtain woven structures with double curvature, the plaque was upgraded. The application of the developed technology will allow us to move to a new level of managing the properties and form of products, improve the integration of structures, reduce the laboriousness of manufacturing parts, and reduce the weight of structures as a whole.

В работе приведены результаты разработки модели плетеной структуры слоев на изменяющейся форме сечения оправки вдоль оси с пространственной кривизной. Разработанный математический аппарат моделирования плетеных структур встроен в созданное программное обеспечение. Приведены результаты построения моделей плетеных структур. Для возможности получить плетеные структуры с двойной кривизной проведена модернизация плетельной оснастки. Применение разработанной технологии позволит перейти на новый уровень управления свойствами и формой изделий, повысить интегрированность конструкций, сократить трудоемкость изготовления деталей, снизить вес конструкций в целом.

Актуальность темы обусловлена необходимостью разработки отечественной технологии автоматизированного контурного плетения, позволяющей получать изделия с изменяющейся формой сечения вдоль оси с пространственной кривизной.

В Инжиниринговом центре Технологического университета проведена модернизация имеющейся плетельной оснастки РП64-1-130, которая повысила количество программно-управляемых перемещений оправки в процессе плетения, что дало возможность изготавливать плетеные изделия двойной кривизны с заданными параметрами.

Известное программное обеспечение для моделирования плетеных структур ESI Composite Simulation Solution, Dassault Systèmes CATIA, TexMind не отвечают в полной мере поставленным задачам и не могут быть применены для имеющегося оборудования.

Моделирование выполнено для решения ряда текущих и перспективных задач:

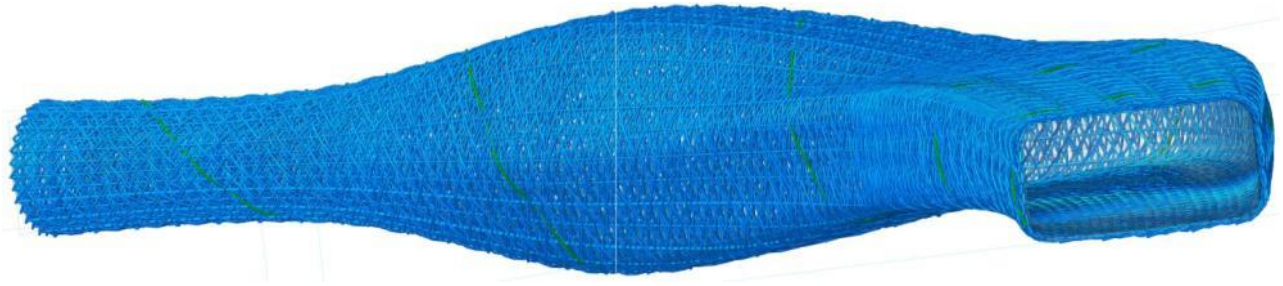
- для визуального контроля оператору плетельной оснастки;
- для анализа параметров плетеной структуры по наполнению слоя волокном и углов армирования в различных сечениях изделия;
- в помощь при разработке управляющих программ управления плетельной оснасткой. Определение координат смещения оснастки в процессе плетения и скоростей смещения для обеспечения заданных параметров плетения, таких как заданный угол армирования или заданная поверхностная плотность;
- в перспективе, сопоставление результата нанесения плетеного слоя с эталонной моделью плетеного слоя, средствами машинного зрения;
- в перспективе, динамический контроль технологического процесса плетения и автоматизированная корректировка технологических параметров;
- в перспективе, прочностной анализ изделия на основе смоделированной плетеной структуры с учетом углов укладки нити в каждой элементарной ячейке.

Разработанный математический аппарат расчета траекторий каждого оплеточного и осевого жгута для возможности практического применения и наглядности результата моделирования был внедрен в программное обеспечение ПО. Разработанное ПО представляет библиотеку для программы Компас-3D, позволяющую получать модель плетеной структуры с использованием API ПО Компас-3Д v.17.1.

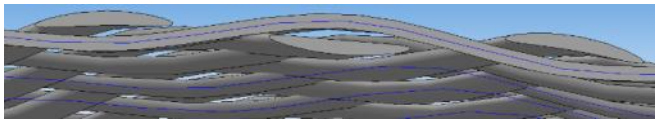
На начальном этапе моделирования задается количество наплетаемых слоев с указанием параметров слоев. Параметрами слоя является: структура слоя (биаксеальная, триаксиальная),

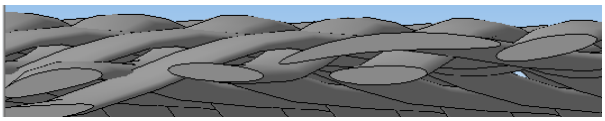
принцип построения слоя (задан угол армирования, поверхностная плотность слоя или скорость движения оправки), количество оплеточных веретен, форма представления жгутов (прямоугольник или эллипс) с указанием геометрических параметров. На последующих этапах моделирования возможно нанесение новых слоев с другими параметрами или перейти к анализу полученных моделей плетеных слоев. Количество слоев в модели не ограничено. Слои могут иметь различные параметры.

Моделирование оплеточных слоев выполняется по трехмерной модели оправки, загружаемой до начала моделирования. В качестве примера построена комплексная модель оправки, содержащей комбинацию различных элементов и искривленную ось. Поверхность оправки получена по сечениям и построена ось оправки. Результат моделирования оплеточных слоев при заданном угле армирования $60^0$ представлен на рисунке. Модель плетеного слоя точно отображает укладку плетеного слоя на различных поверхностях модели, в месте сильного изгиба оси видно изменение наполнения слоя волокном на внутренней и наружной поверхности.

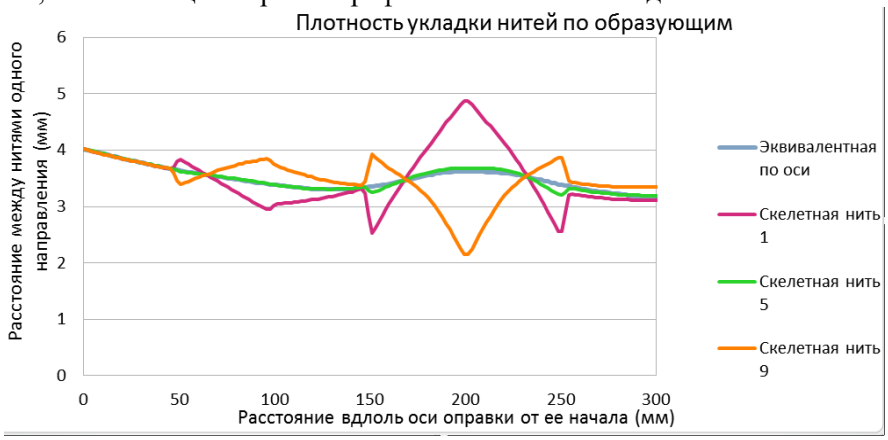


Ниже приведены разреза модели слоя вдоль и перпендикулярно жгуту.





На основании моделей слоев выполняется анализ плетеной структуры по углу армирования и наполнению слоя волокном в различных плоскостях. Полученные результаты удобно использовать в интерфейсном блоке, позволяющем строить графики и сопоставлять данные по сечениям.




На основании моделей слоев выполняется расчет траектории и скорости движения оправки на плетельной оснастке, что позволяет сократить трудоемкость составления управляющих программ для плетельной оснастки.

Выполненная модернизация оснастки и разработанный аппарат моделирования и анализа плетеных структур двойной кривизны позволяют сократить длительность и трудоемкость изготовления деталей сложной формы. Например, трубчатые профили, стрингеры, шпангоуты, фитинги и другие элементы ферменных конструкций для летательных аппаратов и космических аппаратов. Применение разработанной технологии производства деталей из композиционных материалов позволит перейти на новый уровень управления свойствами и формой изделий, повысить интегрированность конструкций, сократить трудоемкость изготовления деталей, снизить вес

конструкций в целом.

*Работа выполнена по гранту Правительства Московской области в сферах науки, технологий, техники и инноваций, по теме «Разработка автоматизированной системы перемещения оправки при контурном плетении изделий двойной кривизны и разработка программного обеспечения управления плетельной оснасткой»*

**********

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ ДЛЯ СОЗДАНИЯ БИОСОВМЕСТИМЫХ СРЕД

**Герасименко А.Ю. [1,2], Глухова О.Е.[3], Савельев М.С.[1,2]**

*[1]Национальный исследовательский университет – МИЭТ, Зеленоград, Москва, Россия*
*[2]Первый Московский государственный университет им. И.М. Сеченова - МГМУ, Москва, Россия*
*[3]Саратовский национальный исследовательский университет им. Н.Г. Чернышевского – СГУ, Саратов, Россия*
*gerasimenko@bms.zone*

INTERACTION OF LASER RADIATION WITH CARBON NANOTUBES FOR THE CREATON OF BIOCOMPATIBLE MEDIA

*Abstract*: The results of structuring of biocompatible media with a carbon nanoframe in a protein matrix are presented. The mechanism of binding of single-walled carbon nanotubes under the influence of laser radiation is revealed. It was shown that the insertion of defects into the nanotubes structure makes it possible to obtain a strong heating in these regions. Uneven absorption of laser radiation in defective areas promotes the binding of nanotube surfaces. Synthesized samples of a frame nanomaterial based on the branched structure of carbon nanotubes are presented. The change in energy during the formation of o bonds in time (within 8 ps) varies in the range -7.43 - 7.36 eV/atom. The distance between the nearest tubes in the medium is within 3.2-4 A. The creation of a tree-like branched structure of a nanoframe from carbon nanotubes in a protein matrix under the influence of laser radiation has been demonstrated experimentally.

В настоящее время биосовместимые среды с внутренним каркасом на основе наночастиц широко используются в регенеративной медицине. Среди методов получения каркасных сред важное место занимает оптическое прототипирование. С развитием лазеров популярность приобрели направления оптического спекания, стереолитографии и полимеризации трехмерных объектов, в том числе в наномасштабе [1]. Перспективными наночастицами для формирования каркасных сред являются углеродные нанотрубки (УНТ), за счет своих уникальных оптических, электрических и тепловых свойств. Существует много работ, в которых описаны механизмы вращения и перемещения УНТ под действием электромагнитного поля, наведенного лазерным излучением [2].

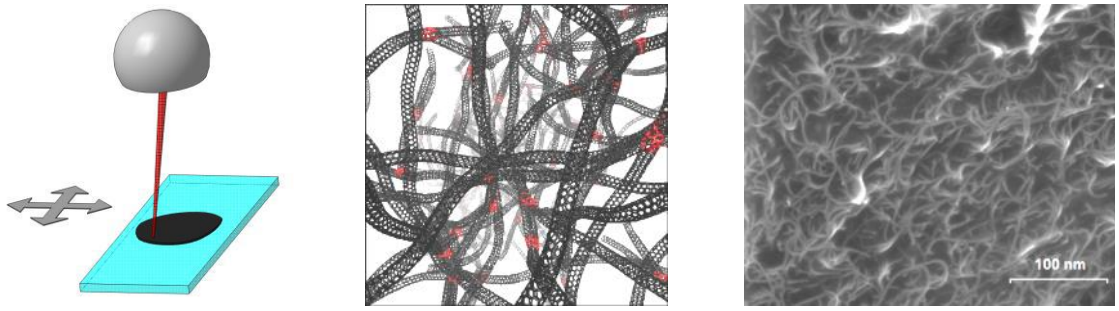
В данной работе предложен метод структурирования углеродных нанотрубок при лазерном испарении жидкой среды на основе водно-белкового раствора. При сильном локальном разогреве нанотрубок лазерным излучением, обеспечивается соединение УНТ друг с другом в дефектных областях углеродной поверхности [3]. Для понимания природы структурирования нанотрубок в каркас нами были рассмотрены особенности взаимодействия дефектных областей и открытых концов УНТ с лазерным излучением диапазона УФ-видимый-ИК. Дефектные области неэффективно отводят тепло, поэтому при общем разогреве наноструктуры именно эти области перегреваются сильнее. Если рассмотреть поглощение энергии в случае нормального падения плоской электромагнитной волны, то возможно рассчитать коэффициент поглощения. Для этого используется теория Максвелла и квантово-механических подход. Обе среды являются вакуумом. В работе рассматривался процесс взаимодействия сети нанотрубок с падающей волной, которая проходит из вакуума через сеть нанотрубок снова в вакуум. Вектор напряженности был направлен вдоль оси нанотрубок и перпендикулярно ей. В таком случае процесс пропускания излучения через каркасную среду из УНТ будет зависеть от коэффициента поглощения и отражения.

В численном эксперименте были взяты наиболее часто синтезируемые одностенные углеродные нанотрубки типа armchair и zigzag с диаметром 0.7–3 нм. Исследованы нанотрубки с дефектами типа 1V (одна вакансия атома углерода), 2V (две вакансии атомов углерода), SW (дефект поворота связи 5-7-7-5), смешанного типа 1V+SW, а также исследованы нанотрубки с открытыми концами. Лазерное излучение рассматривалось в диапазоне длин волн 0.01-2 мкм.

По результатам исследования поглощения энергии лазерного луча дефектными участками УНТ была проведена серия численных экспериментов по связыванию нанотрубок в водной дисперсии. В

дисперсии УНТ могут относительно свободно перемещаться. Моделировался процесс связывания двух нанотрубок с дефектами 2V, 1V, SW и SW+1V. Эти дефекты, как было показано выше, позволяют дефектным участкам на определенной длине волны поглощать энергию на ~50% больше. Численные эксперименты осуществлялись методом молекулярной динамики.

Для проведения экспериментальных исследований были использованы одностенные нанотрубки, синтезированные электродуговым методом на Ni-Y катализаторе. Анализ результатов рамановской спектроскопии показал, что средний диаметра УНТ 1.8±0.2 нм, и что в массиве трубок имеются дефектные структуры. В качестве белковой матрицы использовался водный раствор белков альбумина и коллагена. Для структурирования белковых конструкций с углеродным нанокаркасом использовался полупроводниковый лазер с длиной волны 810 нм. Лазерный пучок перемещался по слою белковой дисперсии углеродных нанотрубок до испарения жидкой составляющей (рисунок 1а).




а б в

Рис. 1 – Схема лазерного воздействия на дисперсию УНТ (а), модель наноуглеродного каркаса с максимумами электромагнитного поля (б) и СЭМ среды (в)

Используя метод конечных разностей во временной области, были получены картины распределения электромагнитного поля по объему углеродных нанотрубок с максимальными значениями напряженности (красные области на рисунке 1б). В области дефекта температура поддерживалась на 50 % больше, чем на других идеальных участках трубки. Максимальные значения температуры отвечают непосредственно близкому участку к дефекту 2V. Расстояние между ближайшими трубками в среде находится в пределах 3,2-4 А. Время связывания определяется многими факторами, в том числе и расстоянием между трубками. Установлено, что неравномерный температурный разогрев приводит к образованию ковалентных связей между трубками даже при начальном расстоянии выше 3,2 А. Нами были проведены численные эксперимент, которые описали взаимодействия двух нанотрубок (12,12) с дефектами типа 2V. Изменение энергии при формировании связей о во времени (в течении 8 пс) варьируется в диапазоне -7,43 – 7,36 eV/atom. На рисунке 1в представлено изображение сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), структурированной лазерным излучением среды с каркасом из углеродных нанотрубок в белковой матрице. Лазерное структурирование и образование разветвленного каркаса под действием ковалентного связывания подтверждаются высокими значениями нанотвердости материала ~ 300 МПа.

*Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Соглашение 14.578.21.0234 RFMEFI57817X0234).*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

[1] *Shirazi S., Gharehkhani S., Mehrali M. et al.* // Sci. Technol. Adv. Mater. 2015. V. 16(3). P. 033502.

[2] *Gyorgy E., Perez del Pino A., Roqueta J. et al.* // J. of Nanoparticle Research. 2013, V. 15 P. 1852.

[3] *Gerasimenko A., Glukhova O., Savostyanov G., Podgaetsky V.* // J Biomed Opt. 2017. V. 22(6). P. 65003.

**********

# ФОРМИРОВАНИЕ КОМПОЗИТНОЙ СТРУКТУРЫ В ПОРОШКОВЫХ СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ β-ФАЗЫ СИСТЕМЫ Ni-Al

**Логачёва А.И.[1], Гусаков М.С.[1], Сентюрина Ж.А.[1], Логачев И.А.[1], Кондратьев Д.М.[1], Касимцев А.В.[2]**

[1]*ОАО «Композит», г. Королев, Российская Федерация*

[2]*ООО «Метсинтез», г. Тула, Российская Федерация*

*info@kompozit-mv.ru*

COMPOSITE STRUCTURE FORMATION IN POWDER ALLOYS BASED ON B-PHASE OF THE NI-AL SYSTEM

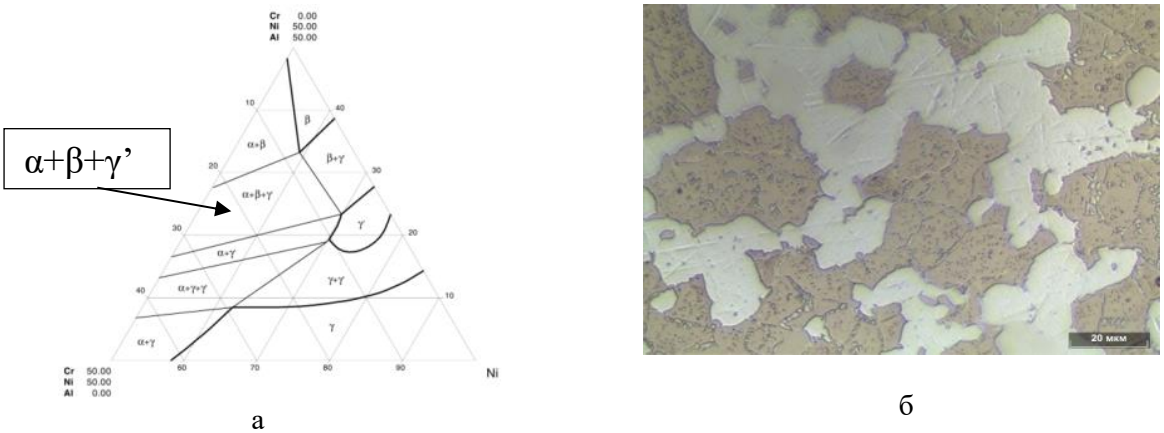
Logacheva A.I., Gusakov M.S., Sentyurina Zh.A., Logacheva I.A., Kondratiev D., Kasimcev A.V.

We discuss the experience of NiAl-based composites containing a dispersion of AlN and $Cr_2N$ particles production. The mechanical properties, microstructure and phase composition are present. Compressive behavior of the composites was studied at 800 and 900 °C and strain rate $10^{-2}$ $s^{-1}$. The work shows improvement of the mechanical properties in comparison with a material without of AlN and $Cr_2N$ particles.

Проблема высокотемпературной прочности сплавов на основе β-фазы системы Ni-Al при температурах эксплуатации выше хрупко-вязкого перехода может быть успешно решена путем создания композитной структуры с интерметаллидной матрицей, упрочнённой фазами на основе керамических соединений, например, нитридами.

В работе представлены результаты сравнения фазового состава, микроструктуры и высокотемпературных свойств порошкового материала системы Ni-Al-Cr до и после азотирования. Синтез порошкового материала заданного фазового состава проводился методом гидридно-кальциевого восстановления, после чего порошок компактировался методом горячего изостатического прессования в капсульной оснастке из стали Ст20. Компактированию подвергались как азотированный, так и неазотированый порошковые материалы, образцы которых далее исследовались.

В рамках данной работы выбор исходного фазового состава порошкового материла основывался на необходимости формирования гетерофазной структуры, которая бы способствовала реализации механизмов повышения низкотемпературной пластичности и высокотемпературной прочности. Исходя из этого выбрана область системы Ni-Al-Cr соответствующая присутствию в сплаве трех фаз: β-NiAl, γ/γ'-Ni и α-Cr (рисунок 1а). Микроструктура подобного сплава (химический состав, ат%: 50Ni, 23Al, 27Cr) представляет собой матрицу β-NiAl с выделениями различной дисперсности, обогащёнными α-Cr (рисунок 1б). Фазы на основе γ'-Ni ассоциируются с β-NiAl и трудно идентифицируются оптической микроскопией.




а б

а - изотермический разрез при температуре 900 °C;
б – микроструктура сплава (х1000)

Рис. 1- Фазовый состав и микроструктура исходного сплава на основе системы Ni-Al-Cr

Легирование β-NiAl хромом неминуемо привело к снижению его высокотемпературных характеристик. Так как данный материал оказался весьма интересным с точки зрения технологических свойств (обрабатываемость), актуальной задачей являлось повышение его

высокотемпературных свойств. Решение данной задачи рассматривалась в направлении формирования композитной структуры, упрочнённой нитридами.

Порошковый материал после процесса азотирования в значительной степени претерпел изменение фазового состава. В составе идентифицировались две новые фазы нитридов: AlN – 18,0 % об., $Cr_2N$ – 12,0 % об. и, соответственно, изменилось соотношение фаз, характерных для исходного состояния. В компактном состоянии наблюдается диспергирование структурных составляющих (рисунок 2), которые распределены более равномерно по сравнению с неазотированным материалом. Вновь образованные нитридные фазы концентрируются по границам зерен, которые, по всей видимости, являются наследственным от формы исходных частиц порошка.

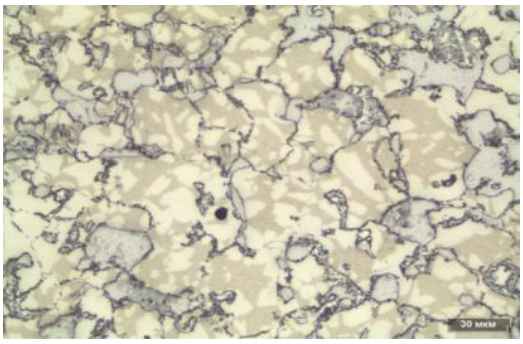
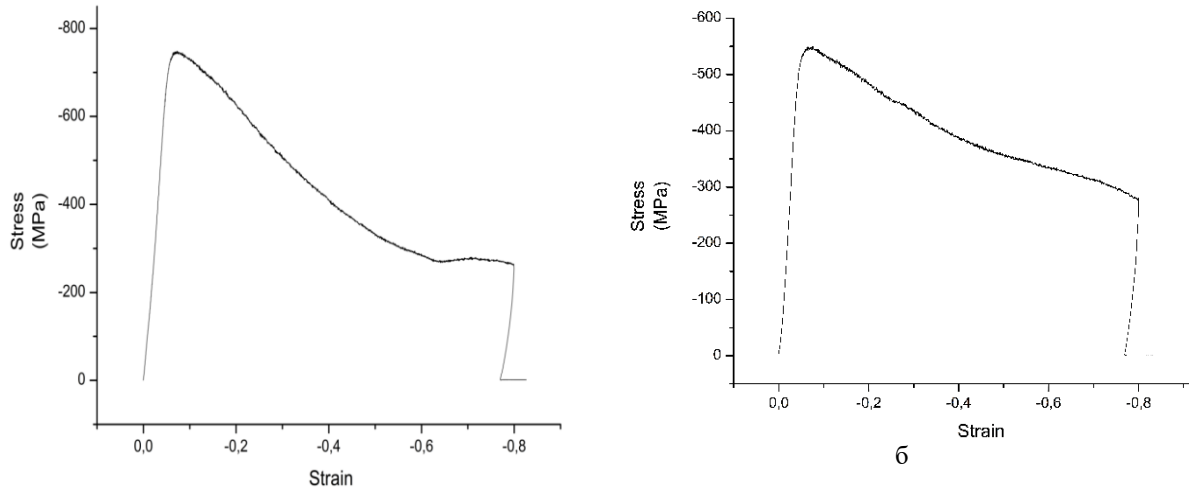



Рис. 2- Микроструктура азотированного сплава на основе системы Ni-Al-Cr

Сравнение полученных компактных образцов при испытаниях на сжатие позволяет сделать вывод, что материал содержащий нитридные фазы значительно превосходит исходный образец по высокотемпературным свойствам. В частности, на кривых сопротивления деформации при температуре 800°С видно, что истинный предел текучести азотированного образца более чем на 200 МПа превышает значения, полученные на исходном образце (рисунок 3). Аналогичная динамика наблюдается при более высоких температурах.




а – образец после азотирования;
б – образец до азотирования

Рис. 3- Результаты испытаний на сжатие при температуре 800°С

Таким образом, формирование композитов на основе интерметаллидных матриц, упрочнённых фазами на основе нитридов, в комплексе с созданием дисперсной микроструктуры, позволяет в значительной мере повысить высокотемпературные свойства рассматриваемых материалов и использовать системы легирования в более широком интервале концентраций легирующих элементов.

**********

# СВОЙСТВА И РАЗРУШЕНИЕ АНИЗОТРОПНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ СТАТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ И УДАРЕ

**Корнеева Н.В.[1], Кудинов В.В.[2]**

[1]*Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН Российской академии наук, Москва, Россия,* natakorneeva@mail.ru

[2]*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Москва, Россия,* kudinov@imet.ac.ru

PROPERTIES AND DESTRUCTION OF ANISOTROPIC COMPOSITE MATERIALS UNDER STATIC DEFORMATION AND IMPACT LOADING CONDITIONS

Korneeva N.V.[1], Kudinov V.V.[2]

The purpose of the work was to study the properties and mechanisms of destruction of anisotropic CM under low-velocity impact and static loading conditions by the IB method. It has been found out that the properties of the fiber reinforced plastics are sharply reduced upon impact. Deformation capacities of carbon fiber reinforced plastic (CFRP) based on flexible and rigid matrices are decreased by a factor of 3.8 from 6.5 to 1.7 % and 4.5 from 2.8 to 0.87%, respectively. Deformation capacity of aramid fiber reinforced plastics (AFRP) based on the rigid matrix is decreased by a factor of 3.1 from 2.73 to 0.87%. Specific absorbed-in-fracture energy of CFRP based on rigid and flexible matrices are significantly reduced by a factor of 3.4 from 48 to 14 J/cm$^2$ and 2.7 from 154 to 57 J/cm$^2$, respectively, upon impact.

Скорость деформации существенно влияет на механические свойства материалов. Особенно большое изменение свойств происходит в анизотропных композиционных материалах (КМ) при переходе от статических нагрузок к удару. При ударе время на перераспределение энергии и релаксацию напряжений между компонентами КМ резко сокращается, что изменяет механизмы деформации и разрушения КМ по сравнению со статическим нагружением [1].

Для исследования свойств анизотропных КМ разработан метод “Разрыв ударом” (РУ) или Impact Break (IB), который учитывает анизотропную структуру материала [1,2]. Нагрузка от удара приходится на волокно, находящееся в матрице, передающей её на волокно. Особенность метода состоит в том, что РУ-образец представляет собой однонаправленный КМ с концевыми закреплениями, жёстко зафиксированными в копре при ударе, который наносится по его центру. По сравнению со статикой, скорость при нагружении методом РУ (IB) увеличивается в ~$10^4$ раз с 5 мм/мин до 5,25 м/с, что ведёт к изменению механизмов и характера разрушения КМ. При испытаниях измеряют силу и энергию удара, деформацию образца и длительность процесса его разрушения и рассчитывают удельную работу разрушения, предел прочности при растяжении, сдвиговую прочность соединения волокна с матрицей, относительную деформацию и др. свойства. Целью работы было исследовать свойства и механизмы разрушения анизотропных КМ при низкоскоростном ударе и статическом нагружении методом РУ.

В работе использовали углеродные волокна (УВ) марки Tenax® – J HTA40E13 3K 200 tex (Япония) и арамидные волокна Армос® (Россия) (табл. 1). Матрицами были эпоксидная смола марки HT2 с отвердителем HT2 (PoxySystems, Германия) – жёсткая матрица (ЖМ); при введении пластификатора ЭДОС получали пластичную матрицу (ПМ). Испытания проводили путём поперечного удара по образцу КМ на маятниковом копре Roell Amsler RKP-450 с PC и записью динамической кривой “нагрузка – деформация”. Скорость удара была ~ 5,25 м/с. Данные экспериментов приведены на рис.1,2 и в табл. 2,3.

Таблица 1. Свойства УВ Tenax® – J HTA40E13 3K 200 tex и арамидных волокон Армос®

| Волокно | γ, г/см$^3$ | σ, ГПа | E, ГПа | ε, % |
|---|---|---|---|---|
| УВ | 1,77 | 4,18 | 236 | 1,77 |
| Армос | 1,45 | 5 | 140 | 3,5 |

Удар разрушает КМ с первого момента его действия. Разрыв наиболее нагруженных филаментов волокна вызван отсутствием релаксации напряжений в КМ за короткое время действия удара 1 - 2 мс. При разрыве волокон выделяется упругая энергия, которая проявляется в виде пиков колебания нагрузки на кривой деформации. Разрывы и дробление волокон сопровождают деформацию КМ вплоть до его полного разрушения. Такой характер разрушения имеют как КМ с жёсткими углеродными волокнами (рис.1, кривая *1*), так и КМ с арамидными волокнами Армос® (рис.2, кривая *1*).

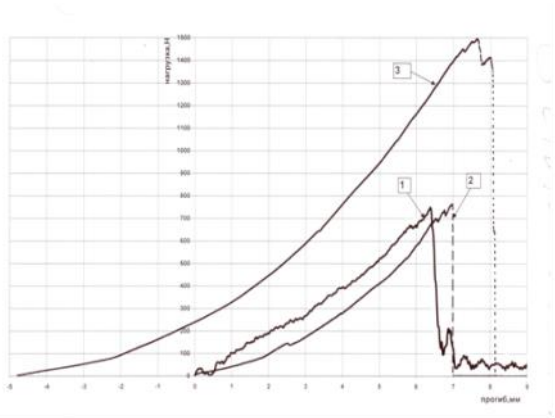


Рис. 1. Диаграммы деформации углепластиков на основе матрицы ПМ (кривые *2* и *3*) и матрицы ЖМ (кривая *1*) при ударе (кривая *1*) и статическом нагружении (кривые *2* и *3*).

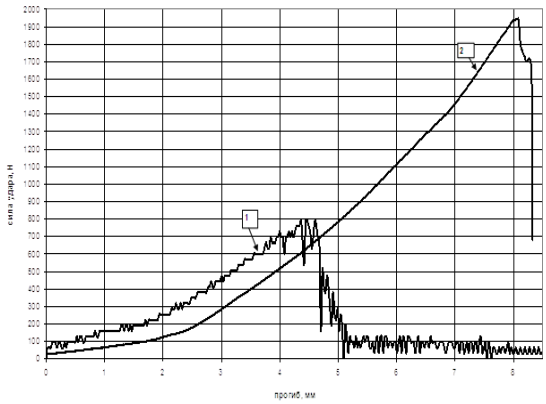


Рис. 2. Диаграммы деформации органопластиков на основе арамидных волокон Армос® и матрицы ЖМ при ударе (кривая *1*) и статическом нагружении (кривая *2*).

Статическая нагрузка со скоростью 5 мм/мин плавно увеличивает деформацию до разрушения КМ. Кривая деформации гладкая без пиков колебания нагрузки от разрушения КМ и характерна для КМ с матрицами ЖМ и ПМ (рис.1, кривые *2* и *3*; рис.2, кривая *2*).

Таблица 2. Свойства углепластиков с пластичной матрицей (ПМ) и жёсткой матрицей (ЖМ) при статическом и ударном нагружениях

| Воздействие | Матрица | ε, % | σ, МПа | α, Дж/см$^2$ | τ, МПА |
|---|---|---|---|---|---|
| Удар | ПМ | 1,7 | 496 | 57 | 12 |
| Статика | ПМ | 6,5 | 524 | 154 | 13 |
| Удар | ЖМ | 0,47 | 448 | 14 | 11 |
| Статика | ЖМ | 2,1 | 448 | 48 | 11 |

Свойства армированных пластиков при ударе резко уменьшаются (табл.2, 3). Деформация (ε) углепластиков на основе матриц ПМ и ЖМ уменьшается в 3,8 раза (с 6,5 до 1,7 %) и в 4,5 раза (с 2,1 до 0,47 %), соответственно; ε арамидных пластиков на основе ЖМ понижается в 3,1 раза (с 2,73 до 0,87). При ударе удельная работа разрушения (α) углепластиков с ЖМ существенно снижается в 3,4 раза (с 48 до 14 Дж/см$^2$), а на основе ПМ - в 2,7 раза (с 154 до 57Дж/см$^2$); α арамидных пластиков с ЖМ снижается в 3,7 раза (с 141 до 38 Дж/см$^2$).

Таблица 3. Свойства органопластиков, армированных арамидным волокном Армос® с жёсткой матрицей (ЖМ) при статическом и ударном нагружениях

| Воздействие | Матрица | ε, % | σ, МПа | α, Дж/см$^2$ | τ, МПА |
|---|---|---|---|---|---|
| Удар | ЖМ | 0,87 | 735 | 38 | 18 |
| Статика | ЖМ | 2,73 | 1026 | 141 | 25 |
| Удар | ПМ | 2,1 | 896 | 99 | 22 |

Заключение. Выбор КМ для создания конструкций, исходя только из статических свойств материала, не гарантирует ударопрочность и ударостойкость конструкций при ударе.

*Работа выполнена по государственным заданиям № 007-00129-18-00 (ИМЕТ РАН); Тема 0082-2014-0009, № гос. регистрации АААА-А17-117040610309-0 (ИХФ РАН).*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Korneeva N.V., Kudinov V.V., Krylov I.K., Mamonov V.I. POLYM. ENG. SCI., 57: 693 - 696, 2017 © Society of Plastics Engineers. DOI 10.1002/pen.24607

2. В.В. Кудинов, И.К. Крылов, В.И. Мамонов, Н.В. Корнеева, ФХОМ, 2018, 3, 66-71.

**********

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА, СТРУКТУРЫ И КИНЕТИКИ УПЛОТНЕНИЯ ПОРОШКОВ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ СВОБОДНОГО УГЛЕРОДА

**Ланцев Е.А. , Болдин М.С. , Нохрин А.В. , Попов А.А.**

*Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*

elancev@nifti.unn.ru

# EXPERIMENTAL STUDY OF THE PHASE COMPOSITION, STRUCTURE AND SINTERING KINETICS OF HARDMETAL`S POWDERS BASED ON TUNGSTEN CARBIDE WITH VARIOUS CARBON CONTENT

Effect of carbon content on the phase composition, microstructure and sintering kinetics of WC-10%Co cemented carbides with free-carbon content from 0% to 0,5% prepared by spark plasma sintering (SPS) were analyzed. The results show that carbon content plays a significant role in the phase composition and microstructure of cemented carbides. Using experimental data of sintering it was determined that carbon content does not influence on the initial stage of sintering, because there is no change in the activation energies and the average value is 10 kTm, where k is the Boltzmann constant and Tm – the melting temperature of the most fusible phase. Simultaneously, the apparent activation energy of the second intermediate stage of sintering decrease with increasing carbon content from 40 kTm for 0% to 25 kTm for 0,5% carbon added. The activation energy of the final stage of sintering in the presence of liquid cobalt is found to be equal to 19 kTm. These value is close to this obtained in the literature for diffusion of W atoms in liquid cobalt, thus it is determined that tungsten atoms control the kinetics of shrinkage, pore dissolution and WC coarsening at the final stage of sintering.

Целью работы являлось определение механизмов спекания мелкозернистых порошков WC-Co, а также анализ влияния добавок свободного углерода на интенсивность процесса спекания, структуру и фазовый состав твердых сплавов WC-Co.

В качестве исходных материалов были использованы мелкозернистые порошки WC и Co (размер частиц порошка меньше мкм) фирмы Alfa Aesar. Путем перемешивания в спирте с помощью планетарной мельницы «FRITSCH-PULVERISETTE 6» получены композиции состава WC-10 масс.%Co с различным содержанием свободного углерода от 0 до 0,5 масс.% с шагом 0,1 масс.%. Скорость перемешивания составляла 150 об/мин, длительность перемешивания составляла – 15 часов. Спекание осуществлялось на установке электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС) «Dr. SINTER model SPS-625» (SPS SYNTEX INC. Ltd.). Скорость нагрева составляла $V_н$ = 50 ˚C/мин, величина приложенного давления составляла P = 70 МПа. Спекания проводилось в вакууме 2÷6 Па. Нагрев проводился до температуры 1100°C, соответствующей области твердофазного спекания, и 1400°C, – соответствующей области жидкофазного спекания.

Идентификация механизмов уплотнения проводилась на основе анализа температурных зависимостей усадки. Показано, что температурная зависимость уплотнения мелкозернистых порошков WC-Co вне зависимости от содержания свободного углерода имеет трехстадийный характер: медленное уплотнение в области «низких» температур (стадия I) – интенсивное уплотнение в области «средних» температур (стадия II) – медленное уплотнение в области «высоких» температур (стадия III).

Установлено, что механизмом уплотнения на первой стадии нагрева (в области «низких» температур) является процесс пластического течения, интенсивность которого лимитируется интенсивностью диффузионной ползучести. Показано, что на первой стадии спекания варьирование свободного углерода в составе исходной смеси не оказывает влияния на интенсивность процесса уплотнения и, соответственно, на энергию активации на данном этапе, которая близка к 10 kTm.

Установлено, что на второй стадии спекания (область «средних» температур), процесса уплотнения лимитируется процессом диффузионного спекания частиц (роста «перешейка»). Энергия активации спекания на данной стадии соответствует энергии активации зернограничной диффузии и увеличение количества свободного углерода в составе исходной смеси приводит к уменьшению энергии активации с 40 kTm до 25 kTm.

Показано, что уменьшение количества η-фазы (тройного карбида) можно достичь с помощью увеличения количества свободного углерода в составе исходной смеси. Отмечено, что при жидкофазном спекании для предотвращения образования η-фазы нужно добавлять большее количество свободного углерода в состав исходной смеси, по сравнению со спеканием в отсутствии жидкой фазы.

Установлено, что кинетика роста зерен карбида вольфрама на заключительной стадии жидкофазного спекания (в области «высоких» температур) проходит по механизму растворения – переосаждения атомов вольфрама и углерода на наиболее благоприятно ориентированных кристаллографических плоскостях частиц монокарбида, и контролируется диффузией и переосаждением тяжелых атомов вольфрама. Энергия активации данного процесса составила 19 kTm, что близко к значению энергии активации диффузии вольфрама в жидком кобальте при 1500°C.

**********

**SYNTHESIS OF COMPOSITE CERAMIC COATING WITH THE NANOSTRUCTURED MONOCRYSTALLINE COATING – ORIENTANT**

**Levchenko V.A.[1*], Buyanovsky I.A.[2], Bol'shakov A.N.[2], Matveenko V.N.[1]**

*1Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*

*2Blagonravov Mechanical Engineering Research Institute, Moscow, Russia*

**Corresponding e-mail: vladalev@yahoo.com*

The present work demonstrates a possibility of the synthesis of nanocomposite coatings ceramics + monocrystalline carbon (MCC) system using a gas-phase synthesis of ceramic and ion-plasma deposition of nanostructured carbon. A fundamentally new combined method of application of composite nanostructured coatings on metallic samples of hardened steel has been used [1-3]. The technology of the combined method of application of composite coatings comprised two stages. At the first stage gas-phase deposition method of application of the ceramic coatings in the open atmosphere by heating the compressed gas (air), its feed into a supersonic nozzle and formation of the supersonic air flow in this nozzle, the feed of the powder material in this flow, the acceleration of this material in the nozzle with a supersonic air flow and its direction on the work surface (a "dynamic metallization") which resulted in the joint plastic deformation of the powder particles and the treated surfaces, thus ensuring excellent adhesion of the surface with the sprayed material. The powder material is a mechanical mixture of several ceramic powders with the dispersion of 0.8-1.2 microns. The application of the monocrystalline carbon on the ceramic coat (second step of application of a composite coating) was performed by ion-plasma method by impulse condensation of the carbon plasma in combination with additional exposure to ions Ar + [2]. Coating thickness of monocrystalline carbon is about 1 micron; the total thickness of the composite coating is 3 - 4 micron. The hardness of the composite coating is 24 GPa. The image of the two-layer composite coating obtained on the atomic force microscope is shown in Figure 1.

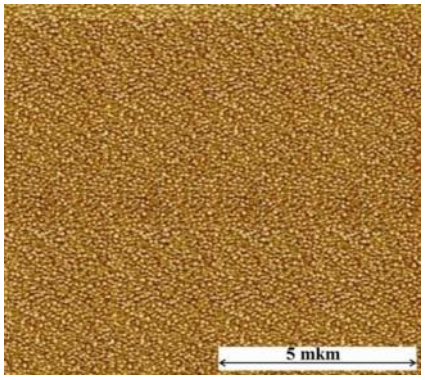



Fig. 1. AFM image two-layer composite coating

As can be seen in Figure 1, the surface is sufficiently smooth; there are no noticeable defects as an evidence of the damage of the top layer of the coating on the surface under investigation. Thus, the surface can be considered as a continuous surface of the monocrystalline carbon. As a consequence it can be assumed that this composite coating ensures the formation of highly ordered boundary layer consisting of a homeotropically oriented molecules of the inactive oil, just as it is implemented on a surface coated with a thick layer of solid MCC, and just as it is at the border of the solid - liquid surface-active medium. Therefore, we can expect that the steel surfaces with the application of the composite coating will provide higher antifriction properties to the inactive oils than the uncoated steel surfaces. Two typical oils - mineral oil I-20A ($\nu 40$ = 29 - 35 mm$^2$/s) and a synthetic polyalphaolefin oil PAO-4 ($\nu_{100}$ = 3, 7 - 4, 3 mm$^2$/s), which structure does not include reactive additives of the tribological application, were chosen as lubricants. At this stage, studies of the influence of the presence of the composite coatings on the efficacy of chemically active

agents were not conducted.

**Results and discussion**

The test results are presented in Figure 2 as the dependences of the coefficient of friction on the duration of the test under load of 25 N. An analysis of these dependences has shown that the use of the ceramics + monocrystalline carbon composite coatings indeed substantially increases the lubricity of both lubricants. In the range of the load of 25 N, the ranking of the coefficients of friction of the systems under study (steel - nanocomposite coating - lubricant) remains unchanged.

The coefficients of friction under load being compared are lower; for the ShKh-15 steel–composite coating–I-20 oil triad, the coefficients of friction under loads of 25 N are even lower; and, for the ShKh-15 steel–composite coating–PAOM-4 oil triad, the coefficient of friction under this load has the lowest value. Under these conditions, the values of the coefficient of friction for these triads become transposed. Based on the data in Figure 2, it can be concluded that the composite coatings under study substantially improve the lubricity of both mineral and synthetic oils under testing.

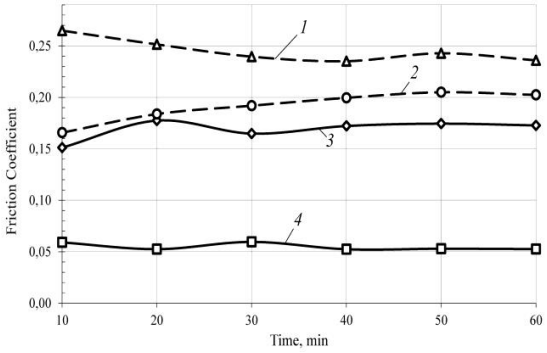



Fig. 2. Typical dependence f = f (t) at the friction of steel on steel and composite coatings in the experimental lubricant environments. The load on the friction unit is 25 N, the frequency oscillations of the plate - 60 min. Curves 1 and 3 represent the test in oil I-20A; Curves 2 and 4 - Tests in PAO oil. Curves 1 and 2 - reflect test steel without coating; Curves 3 and 4 - tests of the composite coating.

However, the issue of the suitability of these coatings for practical application requires further studies, including bench and performance tests, as well as a check of their serviceability in oils that contain chemically active additives. On the other hand, since the proportion of the powders of the metals for producing the composite coating was chosen from general considerations, it can be expected that systematic studies of the effect of the composition of a powder on the tribological behavior of a lubricant will make it possible to develop new promising composite coatings.

**Conclusions**

Thus, the fundamental possibility of producing the two-layer composite material has been established; the top layer of this coating is the layer of monocrystalline carbon, which ensures the formation of the highly ordered film of molecules of the lubricant with the homeotropic orientation at the interface with the lubricant that implements lubricating and protective effects under friction, and the bottom ceramic layer of the coating ensures the optimum stress-strain state of the friction contact. The antifriction characteristics of the composite coating were estimated using the reciprocal friction machine. It has been shown that the use of the composite coating makes it possible to improve the antifriction characteristics of two typical lubricating oils, i.e., mineral and synthetic, under boundary lubrication. However, these oils have different effects on the antifriction behavior of the composite coating. Under load of 25 N, PAOM-4 oil ensures a higher decrease in the coefficient of the friction of the steel over the coating compared to the coefficient of the friction of the steel over the same steel than I-20 oil does.

Nanocomposite coatings can be recommended for the application on the countertops of the responsible steel elements of friction pairs lubricated with mineral or synthetic (anyway - PAO) oils.

**Acknowledgments**

*This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project №. 17-08-00825-a).*

**REFERENCES:**

[1] Levchenko V.A., Buyanovskii I.A. and Matveenko V.N. To the New Concept of Green Tribology. Journal of Materials Science and Chemical Engineering. 2017, 5, 175-187.

[2] Levchenko V.A., Buyanovsky I.A., Zakarov K., Bolshakov A.N., Matveenko V.N. Superhard carbon coatings and boundary lubrication. – In: Proceedings of Mechanical Engineering Research Day 2017, (MERD'17). Editors: Mohd Fadzli Bin Abdollah, Tee Boon Tuan, Mohd Azli Salim, Mohd Zaid Akop, Rainah Ismail, Haslinda Musa. 2017, pp. 342-343.

[3] Buyanovskii I.A., Levchenko V.A., Bolshakov A.N. and Matveenko V.N. Effect of Structure and Composition of Solid Carbon Coatings of Steel Parts on the Lubricating Properties of Synthetic Oil. Journal of Friction and Wear. 2013, V.34, pp. 470-474.

**********

# ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА ТЕПЛОЗАЩИТНОГО НАЗНАЧЕНИЯ В ХОДЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ЦИКЛОВ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ

**Ломтев Д.В.[1], Скудин В.В.[2], Лахин А.В.[1]**

*[1]Композит, Королев, Россия*

*[2]Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*

*dlomtev93@gmail.com*

THE RESEARCH OF THE CHANGE IN THE PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERISTICS OF THE CARBON-CARBON MATERIAL OF HEAT-PROTECTIVE APPOINTMENTS DURING THE TECHNOLOGICAL STAGES OF ITS PRODUCTION

The purpose of the present work, the establishing the relationship between the selected methods for determining the characteristics of porosity and density and the values of these characteristics, as well as establishing the dependence of the change in these characteristics on the number of production stages of manufacturing carbon-carbon materials. It was found that the results of the determination of open porosity by the calculation method differ from the data obtained by the hydrostatic method. The open porosity in the material was divided into size ranges, within each of the pore ranges, the character of porosity variation was analyzed depending on the number of production stages. The data obtained suggest that using different types of binder, including pitch binders, it is possible to vary the density and porosity of the resulting materials.

Производимые на сегодняшний день углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ) характеризуются широким спектром их свойств в зависимости от назначения. Одной из областей применения УУКМ является их использование в качестве теплозащитных материалов [1]. Такие материалы, как правило, характеризуются относительно низкой плотностью и повышенной пористостью [2]. Одна из рецептур получения УУКМ основана на пропитке ткано-прошивного каркаса связующим и последующей термообработке пропитанной заготовки. Количество циклов пропитки и карбонизации в зависимости от требуемого уровня теплозащитных свойств может составлять от одного до нескольких.

Одной из наиболее важных характеристик, оказывающих влияние на свойства теплоизоляционного материала и требующих контроля, является пористость [3]. Общее число пор в готовом УУКМ влияет на его плотность, теплопроводность, коэффициент термического линейного расширения, а также на стойкость к воздействию агрессивных сред [4], [1]. Кроме того, пористость является важным параметром, оказывающим влияние на процесс пропитки заготовок материала связующим при формировании его матрицы. Таким образом, для создания возможности управления вышеуказанными характеристиками УУКМ, а также оптимизации технологических процессов его получения, необходимо проводить эффективную оценку плотности и пористости материала, в том числе на каждом из этапов его получения [4].

Основной целью настоящей работы было установление взаимосвязи между выбранными методами определения характеристик пористости (открытая пористость, распределение пор по размерам, удельный объем пор) и плотности (кажущейся, пикнометрической) и значениями этих характеристик, а также установление зависимости изменения этих характеристик от числа производственных стадий изготовления УУКМ.

В качестве материала, используемого в настоящем исследовании, был выбран УУКМ, получаемый жидкофазной пропиткой связующим ткано-прошивных каркасов, изготовленных на основе ткани Урал-ТМ/4 и нити Урал–НШ/215-24 с последующей карбонизацией. В качестве связующего применяли каменноугольный пек. Количество циклов насыщения каркасов матрицей составляло четыре. Определение характеристик плотности и пористости определяли после каждого цикла.

Определение кажущейся плотности и открытой пористости УУКМ проводили методом гидростатического взвешивания в воде [2]. Определение пикнометрической плотности проводили методом гелиевой пикнометрии [2], [3]. Кроме того, для определения открытой пористости использовали расчетный метод с использованием данных по кажущейся и пикнометрической плотностям. Определение распределения пор по размерам и удельного объема каждого типоразмера пор проводили методом адсорбции-десорбции азота с применением расчетных методов к

полученным изотермам [5].

Было установлено, что результаты определения открытой пористости расчетным методом отличаются от данных, полученных гидростатическим методом, что, по-видимому, связано с наличием гидрофобных пор в рассматриваемом УУКМ [6]. В связи с этим, можно заключить, что использование воды в гидростатическом методе для определения открытой пористости неэффективно с точки зрения достоверности получаемых результатов.

Открытая пористость в материале была разделена на диапазоны размеров (макро-, мезо-, микропоры), внутри каждого из диапазонов пор проанализирован характер изменения пористости в зависимости от числа производственных стадий. Несмотря на то, что удельный объем макропор заметно изменялся после каждой стадии получения материала, он является превалирующим по отношению к удельному объему остальных пор. Удельные объемы мезо- и микропор существенно не изменялись. Таким образом, наиболее значимым с точки зрения влияния на прирост плотности материала в ходе его уплотнения матрицей является интервал значений размеров пор, приходящийся на макропоры. Уровень пористости, приходящийся на другие размеры пор, по-видимому, поддерживается за счет собственно пористости формируемой коксовой матрицы.

Полученные данные также позволяют предположить, что применяя различные типы связующих, в том числе и пековых, можно варьировать показатели плотности и пористости получаемых УУКМ. [2], [3], [6]. Кроме того, применение подобных методов исследования поможет существенно облегчить задачу оптимизации характеристик получаемых УУКМ и технологических процессов их получения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Статья «Разработка легковесных углерод-углеродных композиционных конструкционных материалов (УУКМ), журнал «Умное производство», выпуск 41 от 03.2018

2. Островский В.С. «Пористость и проницаемость углеродных материалов», Москва, 1971

3. Белов С.В., Витязь П.А. «Пористые проницаемые материалы», Москва, Металлургия, 1987

4. Буланов И.М., Воробей В.В. «Технология ракетных и аэрокосмических конструкций из композиционных материалов» Учеб. для вузов. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 1998

5. Волкова А.В. «Исследование структуры углеродных нанотрубок и оксидных наноматериалов, имеющих поры с осевой симметрией, с использованием адсорбции азота» Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук, Москва, 2015

6. Лахин А.В., Ломтев Д.В. «Влияние модифицирующих добавок, вводимых в каменноугольный пек, на свойства получаемого из него кокса» Сборник тезисов 6 Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества»

**********

## ДВУХСЛОЙНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ КАРБИДА (Ti,Nb)C: ПОЛУЧЕНИЕ, СОСТАВ И СВОЙСТВА

**Манакова О. С., Купцов К. А., Шевейко А. Н., Левашов Е. А.**

*НИТУ «МИСиС», Москва, Россия*

*manakova@misis.ru*

TWO-LAYER COATINGS BASED ON CARBIDE (Ti, Nb) C: DEPOSITION, COMPOSITION AND PROPERTIES

Manakova O. S., Kuptsov K. A., Sheveyko A. N., Levashov E. A.

Two-layer coatings based on carbide (Ti, Nb) C were prepared in the subsequent processing of a steel substrate by electric spark deposition and pulse-arc evaporation methods. Combination of these methods made it possible to obtain the coatings with low friction coefficient and improved wear resistance compared with single-layered coatings.

На сегодняшний день одним из путей повышения эксплуатационных параметров деталей и узлов различных машин и механизмов является модифицирование их поверхностей. Для упрочнения и повышения жаро- и износостойкости применяют защитные покрытия на основе твердых материалов, таких как карбиды, бориды, нитриды и др. Улучшить поверхность различных изделий можно не только за счет подбора состава сформированных слоев, но и разработкой градиентных и многослойных покрытий [1].

Были разработаны двухслойные покрытия на основе двойного карбида (Ti,Nb)C при последовательной обработке стальной подложки методами электроискрового легирования (ЭИЛ) и импульсно-дугового испарения (ИДИ). В качестве электродов использовали композиционный материал марки КНТ 1 св 1-30 %, обладающий эффектом дисперсионного твердения. Электроды были изготовлены методом СВС-компактирования и подвергнуты отжигу в вакууме при 900 °С в течение 1 часа [2].

В работе был проведен подбор оптимальных режимов обработки поверхности для каждого метода. Подбор оптимального режима ЭИЛ осуществлялся по результатам исследования кинетики массопереноса, микроструктурных исследований полученных покрытий и сравнения их свойств. Для метода ИДИ критериями выбора режима были скорость формирования покрытий и целостность электродов.

Установлено, что на выбранных оптимальных режимах покрытия с наилучшими свойствами были сформированы в атмосфере аргона при давлении 0.3 Па.

Проведены исследования фазового состава, элементного состава и микроструктуры сформированных покрытий (рисунок 1). Определены характеристики модифицированных слоев: толщина, шероховатость, твердость.

Методом рентгенофазового анализа установлено, что основными составляющими ЭИЛ слоя были карбидные фазы ((Ti,Nb)C и $Fe_2C$) и твердые растворы на основе Fe, Ni, Co. ИДИ слой содержал преимущественно ГЦК фазу на основе карбида (Ti,Nb)C с сильно выраженной текстурой в направлении (220).

Толщина сформированного слоя составляла 21 мкм. Шероховатость не превышала 3.0 мкм.

Исследования показали, что двухслойные покрытия, полученные последовательным применением методов ЭИЛ и ИДИ, характеризовалось низкими значениями коэффициента трения в диапазоне 0.16-0.25, в отличии от образцов с электроискровым покрытием, у которых после 200-300 м испытаний коэффициент трения резко возрастал и достигал значений 0.7-0.8.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 15-19-00203.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Ph.V. Kiryukhantsev-Korneev, A.N. Sheveyko, N.V. Shvindina et al. // Ceramics International. 2018. V. 44. P. 7637.

2. Manakova O.S., Kurbatkina V.V., Levashov E.A. // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. 2015. V. 56. № 4. P. 486. Манакова О. С., Курбаткина В. В., Левашов Е. А. // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2015. № 1. С. 12.

**********

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ ОСТРОВКОВОГО УГЛЕРОДНОГО ПОКРЫТИЯ НА АКТИВИРОВАННОЙ АЗОТОМ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИУРЕТАНА

**Морозов И.А.[1], Каменецких А.С.[2], Щербань М.Г.[3]**

*[1]Институт механики сплошных сред УрО РАН, Пермь, Россия*

*[2]Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург, Россия*

*[3]Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия*

ilya.morozov@gmail.com

THE STUDY OF CREATING OF ISLAND CARBON COATING ON NITROGEN-ACTIVATED POLYURETHANE SURFACE

The applicability of "traditional" continuous plasma coatings for soft polymers is limited. The deformation of such modified polymer leads to the destruction and peeling of the surface layer. The design of deformable non-continuous islet (carbon) coatings on an elastic polymer is the promising technology. The approach of creating such surfaces is discussed in the present paper.

Применимость «традиционных» сплошных плазменный покрытий для мягких полимеров ограничена. В процессе эксплуатации деформация полимера со сплошным покрытием приводит к разрушению и отслоению покрытия [1]. *Перспективной представляется разработка технологии создания устойчивых к деформации несплошных островковых (углеродных) покрытий на упругом полимере.*

Полиуретан изготовляли из двухкомпонентной системы преполимера (форполимер уретановый на основе простого полиэфира и толуилендиизоцианата) и отвердителя (раствор ароматического

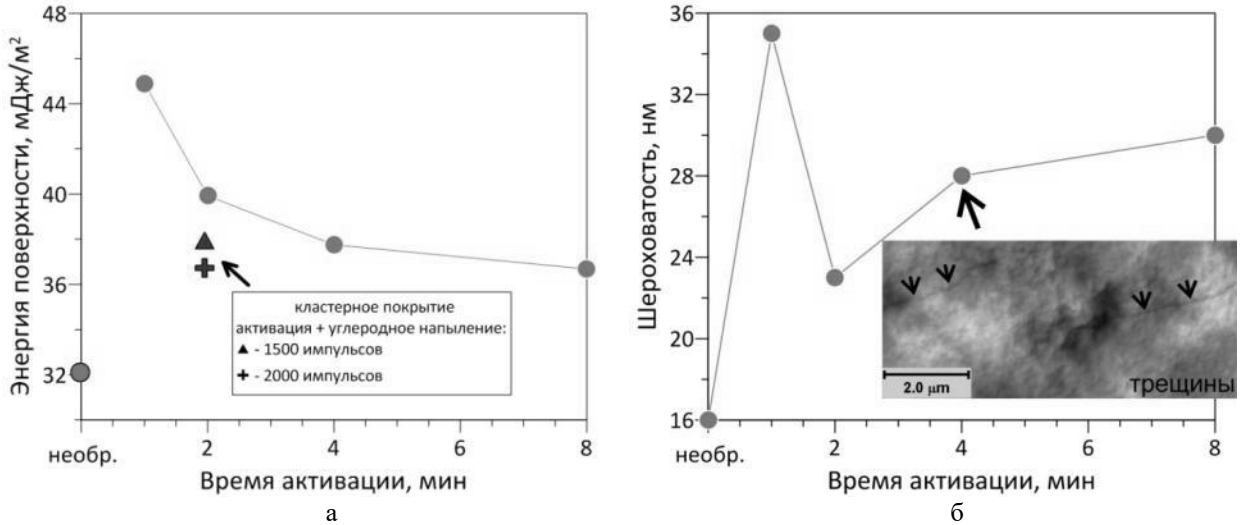
диамина в полиоле) в массовом соотношении 100:33.1 согласно предписаниям поставщика; твердость по Шору – 70, начальный модуль упругости – 30 МПа.

Плазменную обработку проводили на установке ионно-плазменного нанесения покрытий методом магнетронного распыления графитовой мишени [2]. Режим работы магнетронного распылителя был фиксированным и обеспечивал минимальное тепловое воздействие на поверхность образцов: средний ток магнетронного разряда – 30 мА, амплитуда тока – 40 А, длительность импульса – 8 мкс, количество импульсов в пачке – 1, пауза между импульсами – 10 мс. Толщина и сплошность покрытия зависит от количества таких импульсов.

Формирования островковых покрытий простым уменьшением числа импульсов достичь не удалось: на материалах либо формировалось сплошное складчатое покрытие (количество импульсов > 8000, толщина покрытия 4 нм и более), либо признаки покрытия отсутствовали (структурно-механические свойства поверхности после малого числа импульсов обработки были практически идентичны материалу до обработки). Предположительно, углеродные кластеры отслаивались под действием сил Лапласа.

Было проведено исследование по предварительной активации поверхности в плазме азота. Вакуумную камеру плазменной установки откачивали до давления $5*10^{-5}$ Торр. Устанавливали парциальные давления аргона и азота $2*10^{-3}$ Торр и зажигали тлеющий разряд с током 2 А в источнике низкоэнергетического пучка электронов. Задавали ускоряющее напряжение источника электронов на уровне 100 В. Инжекция электронов в рабочую камеру обеспечивала генерацию Ar-$N_2$ плазмы, частицы которой взаимодействовали с поверхностью образцов. Время обработки регулировали в диапазоне 1-8 мин. После активации поверхности образцов парциальное давление азота снижали до 0, а давление аргона устанавливали $2.7*10^{-3}$ Торр. Затем проводили отчистку поверхности мишени магнетрона в плазме собственного разряда в течение 5 мин. Во время отчистки между магнетроном и образцами была установлена заслонка. В конце образцы обрабатывали распылением магнетронным распылением графитовой мишени с количеством импульсов импульсов 1500 или 2000.

В зависимости от времени *t* активации (1, 2, 4 или 8 минут) энергия (рис. 1а), измеренная методом лежащей капли контактных углов воды и диэтиленгликоля, и структура активированных поверхностей (без углеродного напыления) изменяются: шероховатость (рис. 1б) поверхности резко возрастает при 1 мин, затем падает и выходит на асимптоту, при *t* > 4 мин на поверхности образуются трещины, ее жесткость увеличивается; с ростом *t* энергия поверхности снижается.




а б

Рис. 1. Энергия (а) и шероховатость (б) активированной поверхности полиуретана. На рисунке (а) отдельными маркерами показана энергия поверхности с кластерным покрытием.

В результате нанесения углеродного слоя на активированной поверхности (*t* = 2 мин) полиуретана были получены островковые покрытия – рисунок 2: средний размер кластеров ~70 мкм (от 40 до 200 мкм).

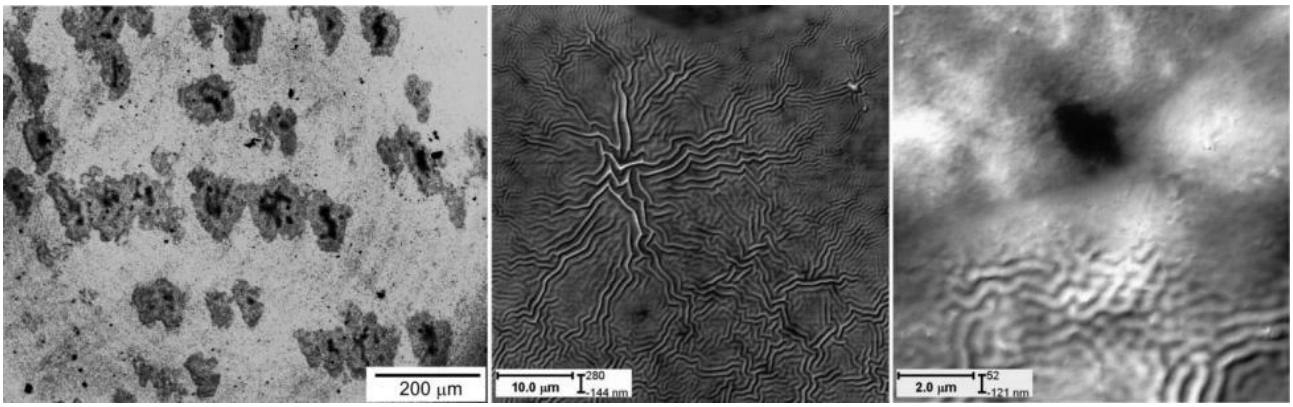



Рис. 2. Оптическое изображение кластеров на поверхности полимера и детальные фрагменты кластеров (область с большими складками и граница кластер-полимер) полученные атомно-силовой микроскопией.

Изменение количества импульсов отразилось на толщине островков (перепад высот на границе кластера), которая составила 25 и 46 нм для обработки 1500 и 2000 импульсов. Часть поверхности углеродных кластеров покрыта складками-волнами, амплитуда которых в центре может достигать значений в 130 нм, а затем убывает до 10 нм при приближении к границе покрытия. Длины волн при этом тоже изменяются: от 1500 до 800 нм.

Предварительные исследования показали, что полученные структуры имеют хорошую адгезию с полимером, сохранившись после промывки образцов водой.

*Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 17-79-20042.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. I.A. Morozov, A.S. Mamaev, M.V. Bannikov, A.Y. Beliaev, I.V. Osorgina. Coatings. 2018, 8, 1-11.
2. N.V. Gavrilov, A.S. Mamaev. Tech. Phys Lett+, 2009, 35, 713-716.

**********

## MULTIFUNCTIONAL NANOCOMPOSITES ON BASE OF MAGNETIC POROUS GLASSES.

**Naberezhnov A.A.[1,2], Koroleva E.Yu.[1,2], Vanina P.Yu.[2], Alekseeva O.A.[2], Nacke B.[3], Nikanorov A.[3]**
*[1] Ioffe Institute, St-Petersburg, Russia*
*[2]Peter the Great St.-Petersburg Polytechnic University, St.-Petersburg, Russia*
*[3]ETP, Leibniz Universität, Hannover, Germany*
*alex.nabereznov@mail.ioffe.ru*

На основе магнитных щелочно-боросиликатные стекол, изготовленных методом индукционной плавки в керамическом тигле, изготовлены пористые матрицы двух типов: в первом (микропористые) средний диаметр каналов (пор) составлял около 6 нм (PG6), а во втором (макропористые) – примерно 60 нм (PG60). Были исследованы магнитные и структурные свойства обоих типов стекол и показано, что появление магнитных свойств связано с переходом гематита ($\alpha$-$Fe_2O_3$), присутствующего в исходной шихте, в магнетит ($Fe_3O_4$) при высоких температурах в процессе плавки. Из анализа данных по дифракции рентгеновского излучения и нейтронов определены характерные размеры наночастиц магнетита в каркасе матриц (~ 16 нм). Проведены измерения полевых зависимостей коэффициентов магнитострикции для данных типов матриц. На основе микро- и макропористых магнитных стекол изготовлены нанокомпозитные материалы (НКМ), содержащие в порах внедренные сегнетоэлектрики $NaNO_2$, $KNO_3$, $KH_2PO_4$ (KDP) и твердые растворы состава $KH_2PO_4(1-x)+NH_4H_2PO_4(x)$ (x=0.05, 0.1, 0.15). Все материалы в поры вводились или из расплава (NaNO2) или из водного раствора, коэффициент заполнения порового пространства для нитрита натрия достигал 90%, а при введении из водного раствора остальных материалов – 38-40 %. Проведены исследования влияния приложенного магнитного поля (до 14 Т) на сегнетоэлектрические фазовые переходы (ФП) в нанокомпозитах (НКМ) на основе PG6 и PG60. Для НКМ PG60+ KDP обнаружен сдвиг $T_C$ вверх на ~ 6 К в поле 10 Т (причем сдвиг линеен по полю в интервале 1-10 Т), а также появление температурного гистерезиса с $\Delta T \approx 6$ К в зависимостях диэлектрической проницаемости $\varepsilon(T)$ при нагреве и охлаждении [1]. Для НКМ PG60+$NaNO_2$ приложение поля более 2 Т приводило к уменьшению величины параметра порядка вблизи $T_C$ примерно на 30 %, что свидетельствует о понижении температуры сегнетоэлектрического

ФП. Для твердых растворов состава $KH_2PO_4(1-x)+NH_4H_2PO_4(x)$ (x=0 - 0.15) получены фазовые диаграммы состояния в нулевом магнитном поле и при B в диапазоне 0-14 Т. Обнаружено, что и в этих НКМ приложение внешнего магнитного поля приводит к повышению $T_C$.

*В СПбПУ работа выполнена в рамках гос. задания (проект 3.1150.2017/4.6).*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. E. Koroleva, A. Naberezhnov, V. Nizhankovskii et al. Technical Physics Letters, 41 (10), 981 (2015).

**********

## УГЛЕПЛАСТИКИ С РЕГУЛИРУЕМЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ

**Нелюб В.А.**
*МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия*
*mail@emtc.ru*

CARBON PLASTICS WITH REGULATED FUNCTIONAL PROPERTIES

Nelyub V.A

Углепластики традиционно используются в различных отраслях промышленности как конструкционные материалы вместо металлов и сплавов, что связано с их уникальными свойствами: высокой удельной прочностью, удельной жесткостью и низкими значениями коэффициента линейного термического расширения, что позволяет их использовать при изготовлении размеростабильных конструкций. Однако в процессе изготовления деталей из углепластиков им можно придать дополнительный комплекс функциональных свойств, путем предварительной обработки используемых армирующих материалов.

Целью настоящей работы является разработка технологии металлизации углеродных лент и изготовление из них углепластиков, обладающих различными функциональными свойствами в зависимости от областей их применения. В работе рассмотрены две технологии металлизации: технология нанесения на углеродную ленту покрытия из нержавеющей стали и последующим использованием ее в качестве армирующего материала при изготовлении ремонтных бандажей на трубопроводы в условиях выполнения ремонтных работ при отрицательных значениях температуры и технология нанесения на углеродную ленту покрытия из серебра и последующим ее использованием для изготовления деталей протезов, обладающих антибактериальными свойствами.

В качестве объекта использования использована отечественная углеродная лента ЛУП, отечественные и импортные эпоксидные связующие холодного отверждения. Углепластики изготавливали по технологи вакуумной инфузии. Нанесение металлических покрытий на углеродную ленту проводили на установке магнетронного распыления Мир-2. Данная установка имеет магнетронное устройство с диаметром мишени 130 мм, мощностью до 7 кВт. Мишень является – катодом. Установка позволяет обрабатывать образцы ткани с максимальным размером 210х297 мм, что достаточно для проведения большинства лабораторных испытаний. В качестве мишеней использовались: нержавеющая сталь марки 12Х18Н10Т и серебро 99,99.

Перед металлизацией проводилась предварительная обработка углеродной ленты с целью ее очистки и активации поверхности. Для проведения такой обработки использовалась установка плазменной активации УПМ-500. Обработку проводили в среде аргона в течение 3 мин. Качество очистки поверхности углеродной ленты оценивали с помощью ИК спектрометра и методом скотч-теста ASTMD3359 после нанесения металлических покрытий.

В результате проведенных исследований разработана технология ремонта поврежденных элементов трубопроводов в условиях воздействия отрицательных температур от -10 (днем) до -19 °С (ночью). Приведены результаты экспериментальной оценки прочности клеевых соединений, изготовленных при комнатной температуре и на улице, при отрицательных температурах. Показано, что если при склеивании в качестве армирующего материала использовать металлизированную углеродную ленту на поверхности которой нанесено покрытие из нержавеющей стали, то прочность клеевых соединений, снижается в меньшей степени, чем если бы применялась обычная углеродная лента. Наряду с прочностью, также оценивали герметичность элементов трубопровода, ремонт которого полностью был выполнен на улице в условиях отрицательных температур. Все технологические операции по подготовке поверхности, приготовлению, нанесению и отверждению

клея также были проведены при отрицательных температурах. Полученные результаты показали, что металлизация углеродной ленты позволяет обеспечить герметичность конструкции трубопровода в условиях проведения всех технологических операций на улице при отрицательной температуре.

Антисентические свойства углепластиков исследовались при использовании покрытия из серебра, которое также было нанесено на установке магнетронного распыления Мир-2. Толщина слоя серебра составляла 50-80 нм. В качестве рабочей среды использовались бактерии Escherichia coli (JM 109) в которые на 20 час при температуре +37°С помещали образцы углеплапластика. Антисептические свойства оценивали визуально по изменению мутности исходной среды. В результате проведенных исследований установлено, что только торцевые поверхности образцов углепластика не обладают бактерицидным эффектом. На всех остальных поверхностях обнаружен положительный эффект.

Полученные результаты позволяют создавать детали из углепластиков с новым комплексом функциональных свойств.

**********

## THERMAL EXPANSION COEFFICIENT OF RIB CARTILAGE IN THE TEMPERATURE RANGE FROM -10$^{O}$C TO 40$^{O}$C

**Omelchenko A.I., Kasianenko E.M., Sobol E.N.**

*Federal scientific research center "Crystallography and Photonics" Institute on Photon Technologies Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

*omelch@laser.ru*

Control of thermal properties of artificial nanocomposites is important for material study of the functional nanomaterials. Cartilage is a hard biological tissue presenting mechanical properties of natural nanocomposites.

Cartilage is an excellent tissue for graft placement. The transplant can be the patient's own cartilaginous tissue or donor tissue stored in special donor cans at a temperature well below the temperature of the human body. Rib cartilage is often used for auto transplantation. In this case the patient's own rib is partly selected for graft preparing then it is cooling at the temperature ~ 2-4 $^{0}$C and bellow. When implanted, the cartilaginous tissue undergoes thermal expansion, resulting in a change in the size of the implant. The control of implant sizes is necessary when planning laser operation for plastic surgery [1].

This paper presents the results of thermal analysis of rib cartilage in the temperature range from -10 $^{o}$C to +40 $^{o}$C. Selected rib cartilage of the pigs was investigated on optical, thermal and structural properties. Cartilage samples freezing bellow 0 $^{0}$C and heating up to +40 $^{o}$C were carried out with a Peltier thermoelectric cooler TEC1-12705.

Non-isothermal kinetics of phase transition of interstitial water in cartilage to ice was observed using thermal vision system TESTO 845-1. Image acquisition and processing allow calculating thermal expansion coefficient (TEC) in dependence on temperature. It was revealed that thermal expansion of rib cartilage is influenced by the anisotropy of the tissue structure. Samples of rib cartilage, were cut along the fibers, are 4 times stronger deformed in length than in width. Thermal dilatations of rib cartilage by length and width correlate with TEC alterations in the temperature range investigated.

Table. Thermal expansion coefficient of rib cartilage in the temperature range from -10 $^{o}$C to +40 $^{o}$C.

| Temperature range | -10 $^{0}$C - 0 $^{0}$C | 0 $^{0}$C - 5 $^{0}$C | 5 $^{0}$C - 20 $^{0}$C | 20 $^{0}$C - 40 $^{0}$C |
|---|---|---|---|---|
| TEC | 0.002 | -0.001 | -0.0013 | -0.0025 |
| Dilatation | +0.02 | -0.005 | -0.02 | -0.05 |

Results of this study can be useful in development of new composites with high thermal properties by using nature-like technology.

*This work is supported by basic budget financing 0026-2014-0202 №116022610026 (program of fundamental scientific research of state academies of sciences: IV №37 «Scientific fundamentals and applications of information technology in medicine»).*

Sourses

1. Lasernaya engeneria khrashey. Bagratashvili V.N., Sobol E.N., Shekhter A.B. (Ed.) M. FizMatLit 2006 (in Russian).

**********

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК-МОДИФИКАТОРОВ НА ЭВОЛЮЦИЮ ЗЕРЕННОЙ СТРУКТУРЫ КЕРАМИК НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ

**Попов А.А., Болдин М.С., Нохрин А.В., Попов А.А., Ланцев Е.А.**

*Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*

*popov@nifti.unn.ru*

EXPERIMENTAL STUDY OF THE MICROSTRUCTURE EVOLUTION OF ALUMINUM CERAMICS DURING SPARK PLASMA SINTERING WITH VARIOUS DOPANTS

Effect of various dopants on the sintering kinetics and microstructure of aluminum ceramics during spark plasma sintering with various temperatures of isothermal holding and sintering speed were analyzed. The results show that small additives do not exert the influence on the shrinkage kinetics of the aluminum powder with different sintering speed. MgO-doped and $ZrO_2$-doped do not change the activation energy of grain boundary diffusion on the intermediate stage of sintering($Q_b^{MgO} = 30\ kT_m$, $Q_b^{ZrO_2} = 30\ kT_m$), whereas $TiO_2$-doped reduces it ( $Q_b^{TiO_2} = 25\ kT_m$). At the final stage of sintering MgO-doped and $ZrO_2$-doped do not change the activation energy also, but they inhibit the grain growth of the alumina particles. This indicates that there are second-phase particles of MgO and $ZrO_2$. Simultaneously $TiO_2$-doped reduces the activation energy of the final stage of sintering ( $Q_b^{TiO_2} = 25\ kT_m$), thus, it leads to accelerating of grain growth.

В работе обсуждается влияние малого количества добавок оксидов магния, титана и циркония на эволюцию зеренной структуры керамики на основе оксида алюминия, полученных методом электроимпульсного плазменного спекания. В качестве параметров, оказывающих наиболее существенное влияние на спекание и рост зерен, рассматривались скорости разогрева и время изотермической выдержки.

В качестве объектов исследования в работе выступали керамические образцы из систем порошков на основе чистого оксида алюминия α-$Al_2O_3$ дисперсностью 200 нм с добавкой 0,5%вес. оксида магния (MgO) дисперсностью <100 нм, оксида титана ($TiO_2$) дисперсностью <100 нм и оксида циркония ($ZrO_2$) дисперсностью <100 нм. Электроимпульсное плазменное спекание порошков проводилось на установке Dr. Sinter SPS-625 «SPS SYNTEX, INC.». Скорость нагрева $V_н$=50÷700 °С/мин, механическое напряжение в процессе спекания $P_{пресс}$= 6÷70 МПа. Спекание проводилось в вакууме~ 5 Па. Температура процесса спекания контролировалась оптическим пирометром, сфокусированным на поверхности графитовой пресс-формы с внутренним диаметром 12 мм. Максимальная температура – температура спекания ($T_{спек}$) лежала в интервале 1150 ÷ 1300 $^0$С. Изотермическая выдержка при $T_{спек}$ составляла τ=0÷60 мин.

Показано, что усадки имеют типичный для твердофазного спекания вид, а, следовательно, могут быть рассмотрены в виде последовательности определенных стадий: начальной, промежуточной и финальной.

В работе проведено сравнение влияния введенных добавок на уплотнение керамических компактов в условиях квазистационарного и высокоскоростного разогрева. Анализ кинетики спекания оксидных композитов показал, что частицы оксида магния и циркония не оказывают влияния на кинетику протекания стадии интенсивного уплотнения ($Q_b^{MgO} = 30\ kT_m$, $Q_b^{ZrO_2} = 30\ kT_m$) в отличие от оксида титана ( $Q_b^{TiO_2} = 25\ kT_m$). Энергия активации зернограничной диффузии на II стадии спекания рассчитывалась на основании данных об уплотнении порошкового компакта при разогреве.

Установлено, что в условиях изотермической выдержки добавка оксида магния и оксида циркония тормозят рост зерен, при этом наблюдается уменьшение среднего размера зерна в~4 раза по сравнению с чистым $Al_2O_3$. Энергия активации зернограничной диффузии на III стадии при введении оксида магния и циркония составляет $Q_b$=30 $kT_m$.

Введении малого количества добавки оксида титана оказывает ускоряющий эффект на рост зерен, при этом наблюдается увеличение среднего размера зерна в~2 раза по сравнению с чистым $Al_2O_3$. Энергия активации зернограничной диффузии $Q_b$=25 $kT_m$.

**********

# ТЕХНОЛОГИИ АДДИТИВНОГО ПРОИЗВОДСТВА ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫМ СПЛАВАМ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ NI-AL

**Логачёв И.А.[1], Потапкин П.А.[1], Григорович К.В.[2], Гусаков М.С.[1], Сентюрина Ж.А.[1], Петровский П.В.[3]**

*[1]ОАО «Композит», г. Королев, Российская Федерация*

*[2]ИМЕТ РАН, г. Москва, Российская Федерация*

*[3]НИТУ «МИСиС», г. Москва, Российская Федерация*

*info@kompozit-mv.ru*

ADDITIVE PRODUCTION TECHNOLOGIES FOR INTERMETALLIC ALLOYS BASED ON THE Ni-Al SYSTEM

Logachev I.A., Potapkin P.A., Grigorovich K.V., Gusakov M.S., Sentyurina Zh.A, Petrovskiy P.V.

The possibility of production of parts made of Ni-Al-based alloy by SLM method embedding GA–based powder production was obtained. Evaluation of gaseous impurities was bade for original ingot and for produced powder. Granulometric size composition, morphology, internal microsructuring was examined for produced powders. Screen analysis of powder has shown that the yield ratio is 60%. Microstructure is SLM-made specimens were examined in longitudinal and transverse directions. Mechanical strength characteristics of specimens at room temperature were achieved.

Технологический прогресс современной авиационно-космической индустрии требует создания новых материалов способных длительно работать в экстремальных условиях. Перспективными материалами в данном направлении являются интерметаллидные сплавы. За счет ряда уникальных физико-химических свойств, таких как высокая температура плавления, химическая стабильность, значительно высокая прочность при повышенной температуре, отличная теплопроводность, и коррозионная стойкость при повышенных температурах и низкая плотность, интерметаллидные сплавы на основе системы Ni-Al обладают высоким потенциалом для использования их в теплонагруженных узлах аэрокосмической техники. Однако природная хрупкость данной системы при комнатной температуре делает невозможным применение традиционных методов механической обработки, что в свою очередь препятствует его применению в качестве конструкционного материала.

Одним из способов усовершенствования прочностных характеристик алюминида никеля является выбор оптимальной легирующей системы, которая бы пластифицировала матрицу NiAl. Примером такого способа является введение в сплав тугоплавких металлов, таких как Cr, Mo, W, для создания композиционной эвтектической структуры.

Метод порошковой металлургии с последующей консолидацией методами горячего изостатического прессования (ГИП) или селективного лазерного сплавления (СЛС) позволяет контролировать размер зерна в конечном изделии, что в свою очередь позволяет влиять на положительно механические свойства системы Ni-Al. Технология СЛС отличается возможностью изготавливать сложные по геометрии металлические изделия в кратчайшие сроки, механические характеристики которых превосходят традиционные металлургические методы производства.

ОАО «Композит» располагает опытно-промышленной технологией получения сферических порошков в диапазоне фракций 60-300 мкм методом плазменного центробежного распыления (ПЦР), а также предприятие имеет доступ к лабораторной установке газовой атомизации. Так как технологии послойного лазерного синтеза имеют ограничения по фракционному составу используемого сырья (<60 мкм), в рамках данной работы получение порошкового материала на основе NiAl проводили методом газовой атомизации, объектом исследования являлся интерметаллидный сплав Н-4Х-6М, состав которого представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав сплава Н-4Х-6М

| Элемент | Ni | Al | Cr | Mo | Hf |
|---|---|---|---|---|---|
| % вес | 58,73 | 30,67 | 3,55 | 6,55 | 0,5 |

Рассев полученных порошковых материалов проводили на лабораторном сите с размером ячейки 63 мкм. Ситовой анализ показал, что выход рабочей фракции, пригодной для технологии СЛС, составил 60%. Гранулометрический состав представлен на рисунке 1 (а). Исследования морфологии

порошковых частиц (рисунок 1 (б,в)) показали, что порошки имеют около сферическую форму с относительно небольшим количеством сателитов. Содежание кислорода в полученном порошке составило $O_2$=0,007%, что не значительно отличается от аналогичного показателя для исходного слитка $O_2$=0,005%. Для исходного слитка и полученного из него порошка в работе проведена оценка содержания газовых примесей ($C_{слит}(O_2)$ = 0,005%; $C_{порош}(O_2)$ = 0,007%). В результате проведенных исследований, выявлено, что полученный материал имеет необходимый гранулометрический состав, форму близкую к сферичной и содержание кислорода удовлетворяющие требованиям к никелевым жаропрочным сплавам, и полностью соответствует требованиям процесса СЛС.

В ходе проделанной работы определено влияние технологических параметров СЛС на плотность, микроструктуру и механические свойства экспериментальных образцов из исследуемого сплава. Методами оптической и электронной микроскопии исследована микроструктура образцов в продольном и поперечном направлении. Проведена оценка изменения химического состава сплава и его отдельных структурных составляющих методом микрорентгеноспектрального анализа. Прочностные характеристики и показатели пластичности образцов после режима СЛС при комнатной температуре определяли по методу одноосного сжатия на испытательной машине TiraTest 2300.По результатам работы показана возможность изготовления изделий с плотной структурой из сплава на основе NiAl методом СЛС.

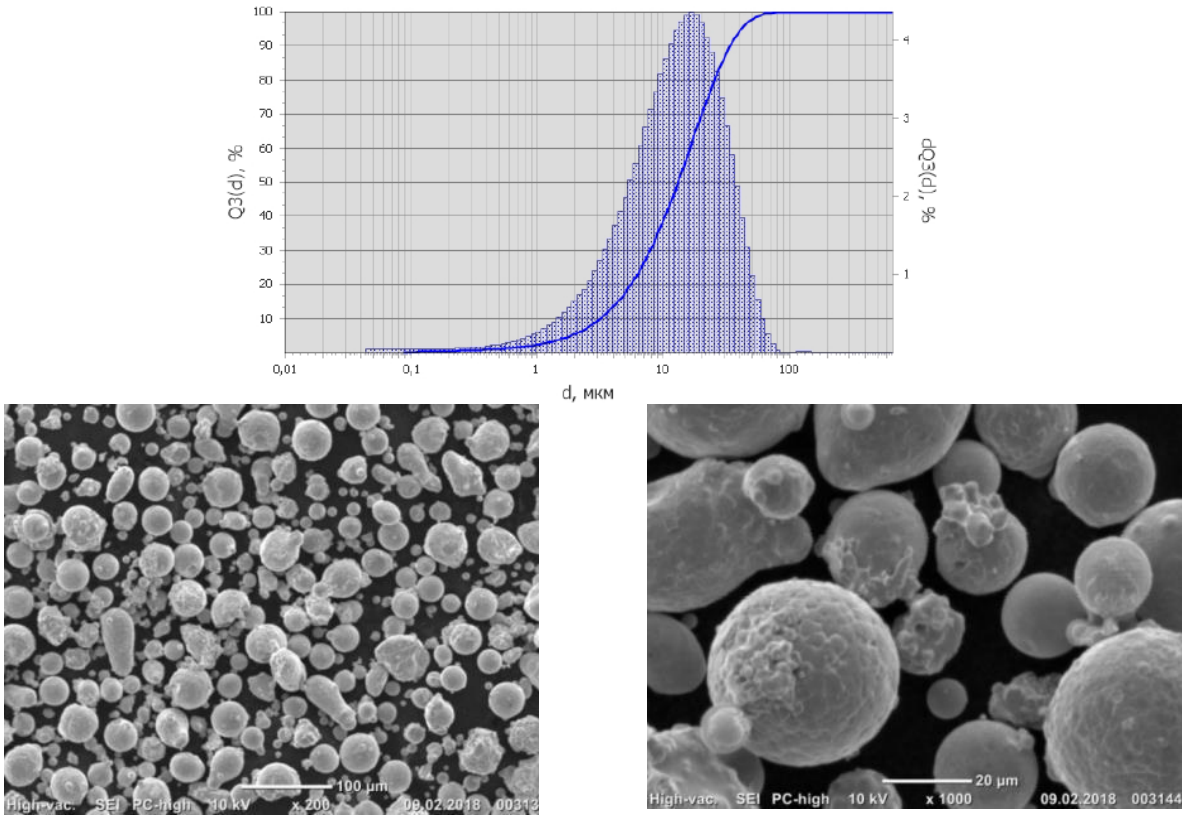



Рис. 1 – Гранулометрический состав (а), морфология (б,в)

**********

## МНОГОМАСШТАБНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОГРЕВА СВЯЗУЮЩЕГО ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЧ ИЗЛУЧЕНИЯ

*Просунцов П.В., Резник С.В., Михайловский К.В., Беленков Е.С.*
*МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия*
***pavel.prosuntsov@mail.ru***

Важным этапом изготовления конструкций из полимерных композиционных материалов (ПКМ) считается операция отверждения полимерного связующего. Качество готовых конструкций из ПКМ напрямую зависит от равномерности температурного поля по объему заготовки на стадии нагрева и выдержки. В силу особенностей устройства промышленного технологического оборудования (автоклавов, вакуумных термошкафов и т.п.), тепловой инерции оснастки, получение равномерного

температурного поля во всей заготовке конструкции из ПКМ является затруднительным.

Повышение равномерности процесса отверждения связующего в объеме материала заготовки конструкции из ПКМ в поле СВЧ излучения требует обоснованного выбора режима термообработки. Для этого необходимо решать задачи, связанные с динамикой нагрева заготовки детали из ПКМ (пространственным и временным изменением ее температуры): определить влияния физико-механических, теплофизических, оптических, электрофизических характеристик ПКМ, а также условий отвода тепла (конвекция, излучение с поверхности, теплопроводность по элементам оснастки) на динамику нагрева и деформирования заготовки; определить закономерности влияние мощности, пространственного распределения микроволнового излучения на динамику нагрева и равномерность температурного состояния заготовки

Процесс отверждения полимерного связующего при действии СВЧ излучения заготовки детали из ПКМ необходимо рассматривать на двух структурных уровнях: макро уровень – камера с магнетронами, где заготовка детали, имеющая форму полого цилиндра конечных размеров, облучается микроволнами; микро уровень – представительный элемент объема ПКМ в виде параллелепипеда с волокном (в форме цилиндра) и эпоксидной матрицы.

Для решения поставленной выше задачи используется программный продукт ANSYS и его модуль HFSS. В качестве исходных данных при проведении параметрического моделированию используются теплофизические, электрофизические и оптические характеристики материалов объектов исследования и камеры установки. Математические модели позволяют прогнозировать температурные режимы на разных типах ПКМ – стеклопластики, органопластики и углепластики.

Проведены расчеты распространения электромагнитного излучения в представительном элементе объема углепластика при падении планарной электромагнитной волна с амплитудой напряжённости электрического поля 4,3 В/м и частотой излучения 10 ГГц. Полученные результаты показывают, что благодаря высокой электропроводности углеродного волокна возникают наведенные электрические токи и оно становится основным источником нагрева.

При решении задачи макро уровня использовалась гомогенизация характеристик материала по методу Рэллея. Моделирование отверждения связующего проводилось на примере заготовки детали из ПКМ в виде цилиндрической трубы длиной 1,2 м и диаметром 0,09 м, которая помещается в прямоугольную камеру длиной 1,4 м с расположенными одним или несколькими источниками СВЧ излучения мощностью от 600 до 2400 Вт. На рис. 1 приведены отдельные варианты конфигурации расположения источников СВЧ излучения и их мощности.

Результаты моделирования показывают, что под действием интенсивного СВЧ излучения в камере происходит образование стоячих волн и в результате могут формироваться неравномерные поля напряженности электрического поля (рис. 2 и 3).

Из-за сложности формирования электрических полей при СВЧ излучении для получения равномерного температурного поля на заготовке детали из ПКМ необходимо осуществлять компоновку рабочей зоны установки с размещением необходимого количества источников излучения с требуемой мощностью и с учетом их расположения в камере, а также положения самой заготовки детали и в случае необходимости обеспечения её вращения с подобранной на основе математического моделирования скоростью.

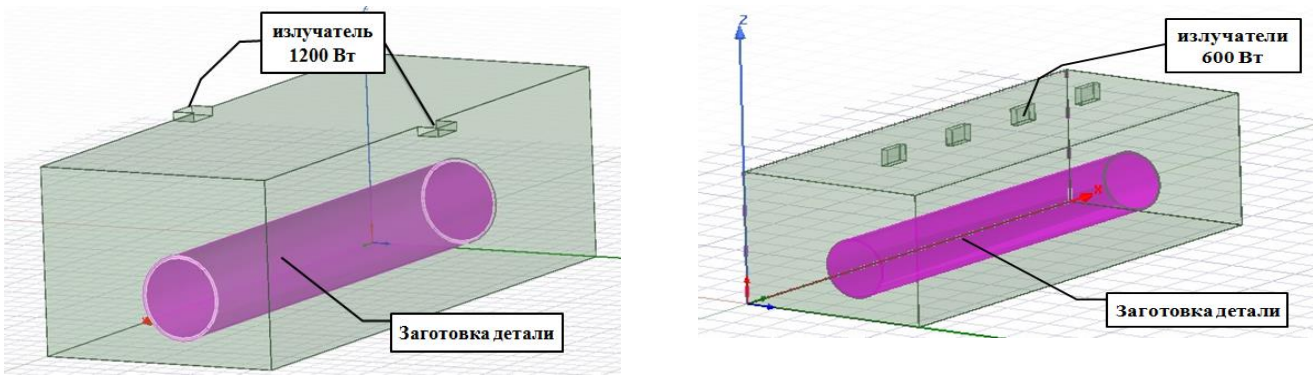



Рис. 1. Геометрическая модель с двумя излучателями мощностью 1200 Вт (а) и с четырьмя излучателями мощностью 600 Вт (б)

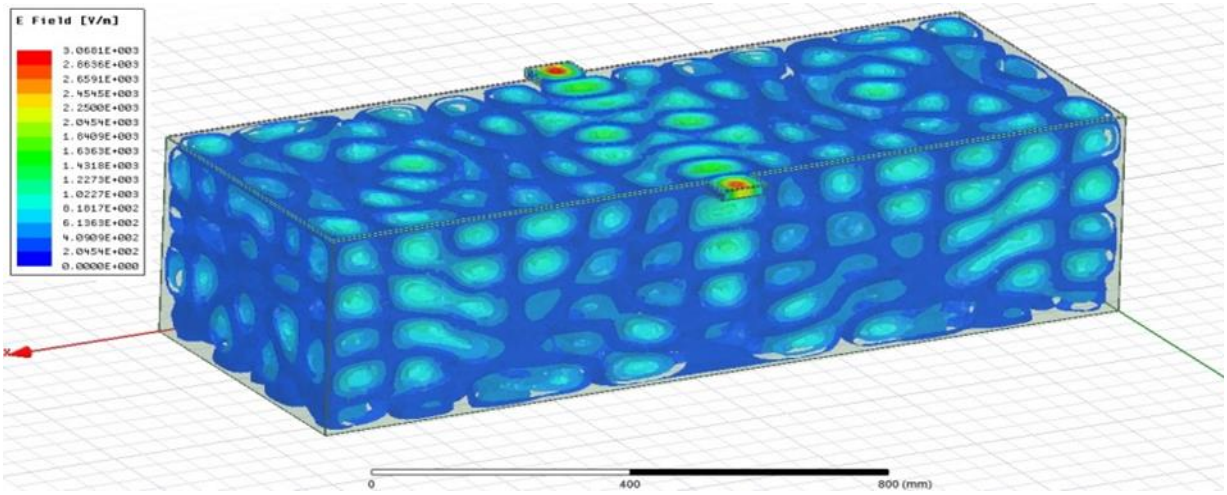



Рис.2. Распределение напряженности электрического поля в камере с двумя источниками СВЧ излучения мощностью 1200 Вт

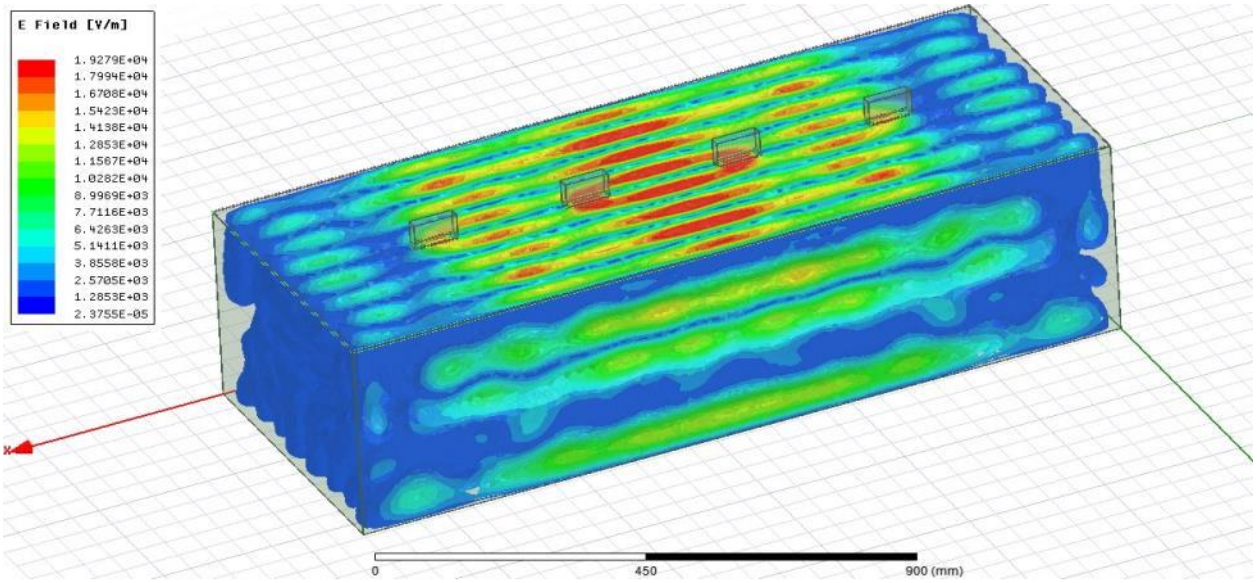



Рис.3. Распределение напряженности электрического поля в камере с четырьмя источниками СВЧ излучения мощностью 600 Вт

**********

## ТЕПЛОВОЙ РЕЖИМ КРУПНОГАБАРИТНОЙ КОСМИЧЕСКОЙ КОНСТРУКЦИИ С ТРАНСФОРМИРУЕМЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ ИЗ ГИБРИДНОГО КОМПОЗИТА

**Резник С.В., Просунцов П.В., Михайловский К.В.**
*МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия*
**sreznik@bmstu.ru**

Для освоения космического пространства актуально создание крупногабаритных космических конструкций (ККК) с использованием трансформируемых (изменяющих форму и размеры) элементов из композиционных материалов (КМ). Примером могут служить рефлекторы космических антенн, в которых стержневые элементы из углепластика используются для крепления металлического радиоотражающего сетеполотна. Другая группа конструкций – надувные модули с многослойной оболочкой из полимерных тканей, пленок, тросов, предназначенные для жилых и служебных сооружений на околоземной орбите и небесных телах. Третья группа – ловушки космического

мусора, представляющие собой раскрывающиеся конические или пирамидальные устройства, состоящие из стержневых силовых элементов и тканевых или сетчатых экранов для сбора и утилизации отработанных космических аппаратов и их элементов. Еще одна группа – солнечные электростанции с концентрирующими солнечное излучение элементами (фоклинами) для повышения энергетической отдачи.

Общим для всех перечисленных объектов является требование весовой эффективности и высокой надежности с сохранением функциональных характеристик в длительном космическом полете (10-15 лет). Для выполнения указанных требований наилучшим образом подходят КМ, имеющие высокую удельную прочность и жесткость, а также возможность придания дополнительных функций путем гибридизации структуры. В структуре гибридных КМ, имеющих более двух составляющих различной природы с четко выраженной границей, в зависимости от назначения возможны сочетания полимерных пленок и тканей с металлическими или керамическим покрытиями, полимерных связующих, слоев полимерной пены и др.

При проектировании ККК следует учитывать изменение их температурного состояния при нагреве прямым и отраженным от небесного тела солнечным излучением, охлаждении в тени небесного тела, затенением другими элементами конструкции и выделениями теплоты внутренними бортовыми источниками. Информация о температурном состоянии необходима для анализа напряжений и перемещений, то есть служит основой для определения изменения формы, размеров и стойкости к действию факторов космического пространства, например, к ударам метеороидов и элементов космического мусора.

Определение температурного состояния ККК с трансформируемыми элементами представляет собой весьма сложную задачу в силу ряда причин:

- разнообразие конструкционных материалов с сильно разнящимися теплофизическими и оптическими характеристиками;
- отсутствия надежной справочной информации по теплофизическим характеристиках КМ, которые зависят не только от состава, но и от формы и технологии производства конкретных деталей;
- комбинированного характера теплообмена в ККК, вызванного взаимным влиянием существенно неоднородных температурных полей и полей теплового излучения;
- сильным различием геометрических размеров трансформируемых элементов ККК из гибридных КМ, например, малой толщины (микроны, миллиметры) и большой длиной (метры).

Вместе с тем современные приемы многомасштабного математического моделирования позволяют преодолеть указанные трудности при выполнении проектных исследований ККК с трансформируемыми элементами.

В качестве примера в докладе представлены результаты исследования теплового режима конструкции ловушки космического мусора с трансформируемыми элементами из гибридного композита.

ККК представлялась в форме четырехгранной пирамиды со сторонами каждой грани 6,3, 5,0 и 5,0 м, ориентированная в направлении полета своим открытым основанием площадью 6,3х6,3 м. В образованный рупор должны попадать элементы космического мусора (рис. ). Для развертывания ловушки из транспортного положения будут использованы 4 телескопические сетчатых спицы суммарной длиной 6 м, имеющие в основании сечение 200х100 мм$^2$. Для удержания частиц мусора стенки ловушки должны выдерживать ударные воздействия. По замыслу конструкторов створки ловушки суммарной толщиной 200 мм состоят из двух отдельных экранов. Верхний слой каждого экрана включает в себя слой из экранно-вакуумной теплоизоляции типа ЭВТИ-И толщиной 20 мм, покрытой аримидной металлизированной тканью арт. 5397-92. ЭВТИ-И образована из слоев полиимидной пленки толщиной 20 мкм, разделенных стекловолокнистым холстом. Второй слой экрана является частью противометеороидной защиты и представляет собой тканевый пакет из 20 слоев ткани СВМ арт. 8601 толщиной 4 мм, с погонной плотностью ткани 0,19 кг/м2, имеющей полотняное плетение 15 ниток 58 текс по утку и по основе. Тыльный слой экрана представляет собой еще один слой ЭВТИ-И толщиной 20 мм. Расстояние между экранами составляет 150 мм.

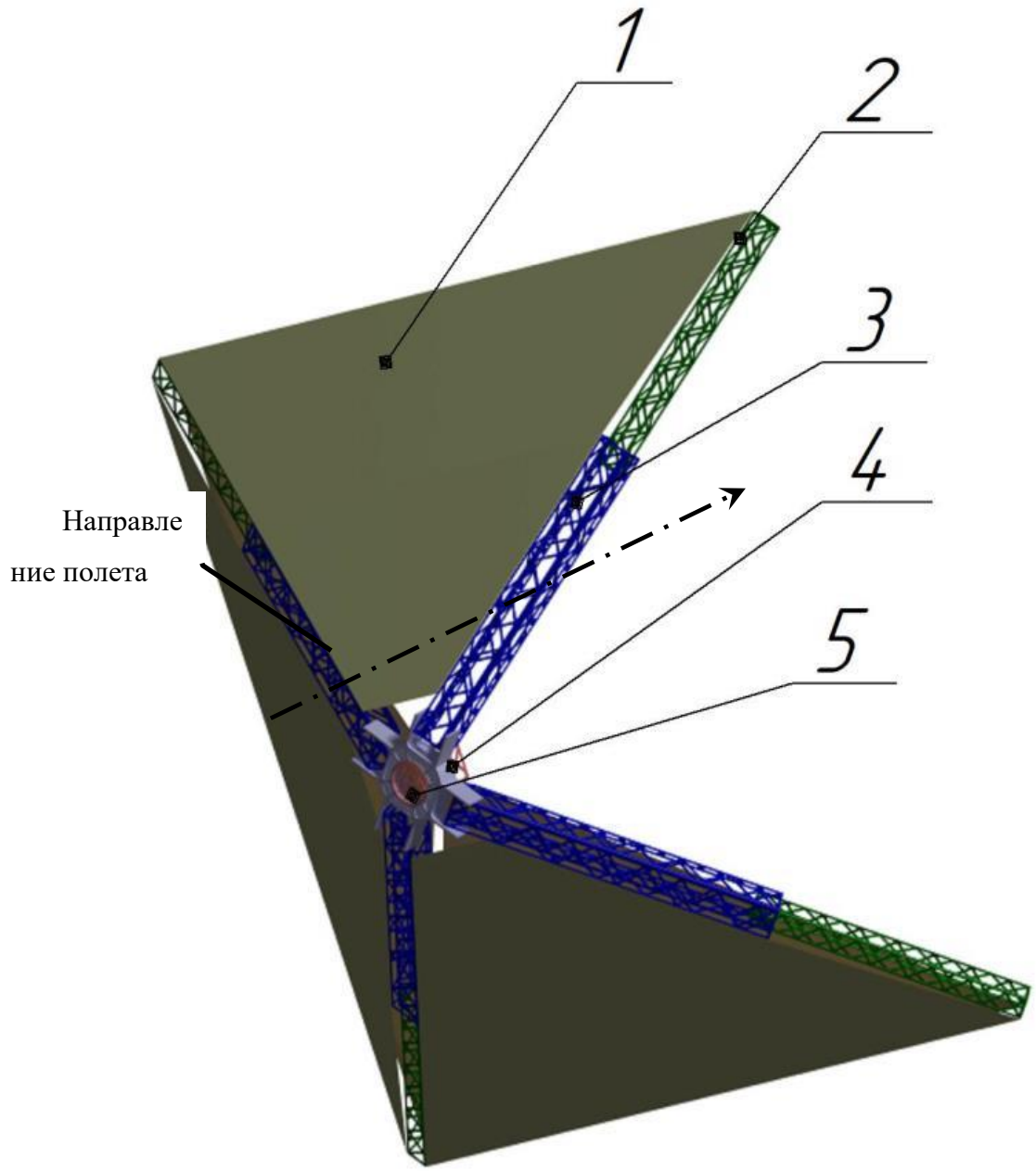



Рис. Ловушка космического мусора, одна из створок не показана:
1 – створка ловушки; 2, 3 – сетчатые силовые элементы; 4 – основа; 5 – крепление

При задании тепловых нагрузок считалось, что направление полета ловушки по геостационарной орбите совпадает с ее осью симметрии, а поперечная ось ориентирована на Землю. В этих условиях ловушка будет неравномерно освещена Солнцем, что вызовет существенные перепады температуры по ее поверхности. С помощью численного моделирования установлено, что температура на внешней поверхности ловушки может меняться в широких пределах от минус 150°С до плюс 120°С, что выходит за рекомендуемый температурный диапазон для ткани СВМ. Однако применение двусторонней тепловой изоляции из ЭВТИ-И позволяет снизить колебания температуры ткани до приемлемых значений.

Отдельные части настоящей работы выполнены при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ по соглашению 14.574.21.0146 от 26 сентября 2017 г. (Уникальный идентификационный номер проекта RFMEFI57417X0146).

**********

# ИЗГОТОВЛЕНИЕ ЛИТЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ИЗ СВС СПЛАВА НА ОСНОВЕ NiAl В СТАЛЬНОЙ ОБОЛОЧКЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МИКРОГРАНУЛ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ

**Санин В.В.[1]* Филонов М.Р.[1], Левашов Е.А.[1], Икорников Д.М.[2], Юхвид В.И.[2], Сентюрина Ж.А.[3] Логачева А.И.[3]**

[1]*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва*
[2]*Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, Черноголовка.*
[3]*Открытое акционерное общество «Композит», Королев, Россия*
**sanin@misis.ru*

PRODUCTION OF CAST ELECTRODES FROM SHS-ALLOY BASED ON NiAl IN A METAL SHELL, PLASMA ROTATING ELECTRODE PROCESS AND GETTING COMPOSITE MICROGRANULES FOR ADDITIVE TECHNOLOGIES..

Sanin V.V.*[1], Filonov M. R.[1], Levashov E.A.[1], Ikornikov D.M.[2] , Yukhvid V. I.[2], Sentyurina Zh.A[3], Logacheva A.I[3].

The most promising kind of AT is SLS and SLM (selective laser sintering/melting) that requires starting materials in the form of spherical granules (micro granules) with strictly defined size and morphology (spherical shape). In this communication, we will present some recent results for obtaining the Fe-NiAl composite micro granules for AT by integrated technique including:

- synthesis of Fe-NiAl cast layer consumable electrodes (CLCE) by combined use SHS metallurgy and subsequent electrovacuum remelting and casting into steel pipes,
- production of Fe-NiAl composite microgranules of CLCE by Plasma Electrode Rotating Process (PREP).

Process-dependent parameters have been worked out and optimized. The structural and phase composition of electrodes and micro granules have been investigated.

Одним из эффективных направлений в решении проблемы получения изделий из хрупких и труднообрабатываемых материалов, является гранульная металлургия. В промышленно развитых странах, включая Россию, развиваются аддитивные технологии селективного лазерного (SLM) и электронно-лучевого сплавления (EBM), а также технологии прямого лазерного нанесения материала (DMLS).

Для реализации новейших технологий необходимы исходные материалы - порошки (микрогранулы) заданного химического и гранулометрического состава. На сегодняшний день в России и за рубежом частично освоено производство сферических порошков из стандартных никелевых суперсплавов, ряда титановых сплавов, а также сплавов на основе железа и алюминия. В данной работе впервые предлагается метод получения композиционных микрогранул, состоящих из интерметаллидного сплава и материала (Me) оболочки кристаллизатора. Изделия, полученные из таких микрогранул будут сочетать в себе свойства интерметаллидных сплавов, сохраняя при этом пластичность. Предлагаемый метод получения показан на примере разливки интерметаллидного сплава в стальную трубу-кристаллизатор.

Технологический процесс получения композиционных микрогранул состоит из трех основных этапов: (1)- синтез (ЛШМ) интерметаллидного сплава на основе NiAl с регламентированным химическим составом методом центробежной СВС-металлургии, (2)- одностадийная металлургическая обработка (индукционный переплав в вакууме или инертной среде) синтезированных СВС-материалов (ЛШМ) с последующей заливкой в специально подготовленную, стальную трубу-кристаллизатор. (3)- центробежное распыление (PREP), полученного электрода в стальной оболочке для получение сферических композиционных микрогранул.

Первоначально проведена серия экспериментов по оптимизации условий синтеза многокомпонентного интерметаллидного сплава. Анализ образцов в исследуемом интервале значений g показал, что слитки сплава, синтезированные при 50-150(±5g), обладали массой, близкой к расчетной (~ 98 мас.%), а ее потеря (разброс) в процессе горения не превышала 1,5 мас.%. Все образцы, полученные при заданной перегрузке, имели литой вид, и наблюдалось четкое разделение на 2 слоя – целевой сплав и оксидный слой ($Al_2O_3$). Видно, что на поперечном сколе слитка при условии синтеза более 50g остаточная пористость не обнаружена (Рис. 1).

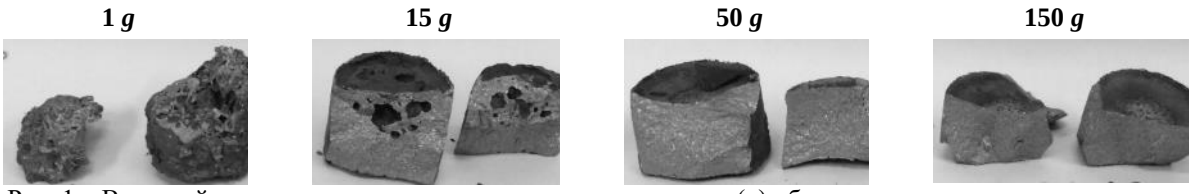



Рис. 1 – Внешний вид, полученных при различных перегрузках (g) образцов после поперечного скола

Следующим этапом был одностадийный ВИП полученных СВС-заготовок сплава и разливка сплава в трубу, с последующей кристаллизацией и сохранением данного сплава в этой цилиндрической форме. Предварительно проводились исследования по режимам переплава данных сплавов [1].



(а) (б) (в)

Рис. 2 – Экспериментальные образцы кристаллизаторов с различными толщинами стенок. (а)-3мм, (б)-5мм, (в)-6мм.

Была проведена серия плавок и разливка в различные диаметры труб (рис 2). Оптимальным вариантом был выбран цилиндрический кристаллизатор с толщиной стенки 6 мм. На рис 2(в) представлен полученный длинномерный образец. Выявлено, что при разливки химического взаимодействие сплава на основе NiAl с в внутренней частью стенки трубы нет. Удержание сплава в трубе происходит только за счет КТР и механического взаимодействия с помощью предварительно нанесенных на внутреннюю часть трубы насечек. Далее были получены методом плазменной плавки и центробежного распыление быстровращающейся литой заготовки (PREP) и исследованы композиционные микрогранулы. (Рис.3)

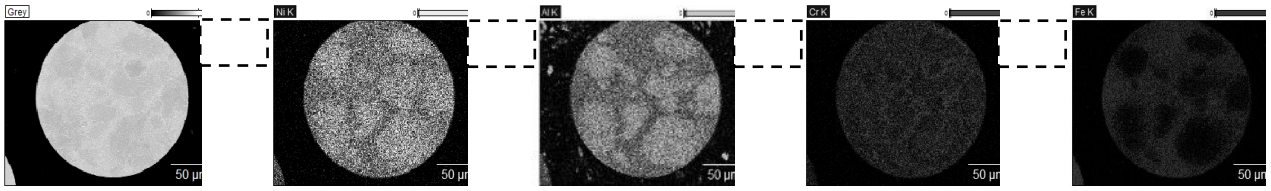



Рис. 3 – Карта распределения элементов в полученных микрогранулах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] V.V. Sanin, Yu. A. Anikin, V. I. Yukhvid, and M. R. Filonov. Structural Heredity of Alloys Produced by Centrifugal SHS: Influence of Remelting Temperature. ISSN 1061-3862, International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 2015, Vol. 24, No. 4, pp. 210–214.
DOI: 10.3103/S106138621504010X;

**********

# СИНТЕЗ БОР-СОДЕРЖАЩИХ ЛИГАТУР МЕТОДОМ СВС-МЕТАЛЛУРГИИ И ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ АЛЮМОМАТРИЧНЫХ, ДИСКРЕТНО УПРОЧНЕННЫХ КОМПОЗИТОВ.

**Санин В.В.[1]*, Филонов М.Р.[1], Аникин Ю.А.[1], Икорников Д.М.[2], Юхвид В.И.[2].**

[1]*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва*

[2]*Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, Черноголовка.*

**sanin@misis.ru*

SHS OF BORON-CONTAINING LIGATURES AND INVESTIGATION OF MICROSTRUCTURE OF ALUMOMATRIC, DISCRETE-SIMPLIFIED COMPOSITES.

Sanin V.V.*[1], Filonov M. R.[1], Anikin Yu. A.[1], Ikornikov D.M.[2] , Yukhvid V. I.[2].

Investigations were carried out on the synthesis of Al-based modifiers by the SHS-metallurgy method. A series of works has been performed on the synthesis of boron-containing ligatures with various overload (n=a/g). Shown are the ways of introducing ligaura during the melting of aluminum. Investigations of two-phase melting area. The combination of the methods of SHS-metallurgy, vacuum-induction remelting (VIR) and subsequent thermo-mechanical processing (TMT) of the obtained Al-based composite alloys will allow to form structural states ensuring optimal combinations of functional and mechanical properties of the obtained Al-based composite alloys.

Проблема получения высокопрочных, износостойких, термически стабильных материалов является одной из важнейших задач современной металлургии и материаловедения. Значительное число работ в направлении решения указанной проблемы связано с созданием новых металоматричных композиционных материалов (МКМ), в том числе на основе алюминия (алюминий матричные композиты – (АМК)) и других цветных металлов, и технологий их производства, поскольку их применение позволяет достичь повышенного, в сравнении с традиционными литыми сплавами уровня физико-механических и эксплуатационных свойств. Повышенный интерес к АМК связан с уникальными свойствами, такими, как малый удельный вес, высокая удельная прочность, высокая удельная жесткость, высокий модуль упругости, низкий коэффициент теплового расширения, а также хорошая износостойкость. Такие характеристики делают АМК перспективными и важными материалами, находящими применение во многих отраслях промышленности, таких, как аэрокосмическая, архитектурное сооружение, военная и автомобильная.

Все перечисленные достоинства АМК зависят от размеров частиц наполнителя, равномерности распределения частиц наполнителя в матрице и прочности соединения между наполнителем и матрицей композита.

В настоящее время технологические процессы получения АМК постоянно совершенствуются. Исследования в этой области проводятся научными коллективами и организациями практически всех стран с развитой индустрией и высокой инновационной активностью. Разрабатываются и осваиваются порошковые, гранульные и жидкофазные технологии, при этом значительное внимание уделяется методам аддитивных технологий (АТ) с использованием порошковых композиций из сплавов на основе модифицированных Al сплавов.

В рамках доклада будут представлены некоторые результаты исследований направленных на разработку химико-технологических основ синтеза тугоплавких соединений, методом СВС-металлургии [1] и последующая апробация полученных материалов в качестве модификаторов в расплав алюминия.

Эксперименты по синтезу сплавов были проведены на центробежных СВС-установках под воздействием перегрузки от 10 до 50g, которая в свою очередь является мощным инструментом управления процессами горения и формирования продуктов синтеза.

Воздействие перегрузки на стадии горения позволило подавить разброс продуктов синтеза в процессе горения (для высокоэкзотермических составов), реализовать интенсивное перемешивание всех компонентов вблизи фронта горения, увеличить конверсию (глубины реагирования) исходной смеси во фронте горения и существенно расширить пределы горения (для низко экзотермических составов). На стадии гравитационной сепарации и охлаждения перегрузка позволила реализовать высокий выход металлической фазы в слиток, удалить газообразные продукты, получить слитки литых модификаторов с равномерной концентрацией бора. Внешний вид слитков полученных литых модификаторов методом СВС представлен на рис.1

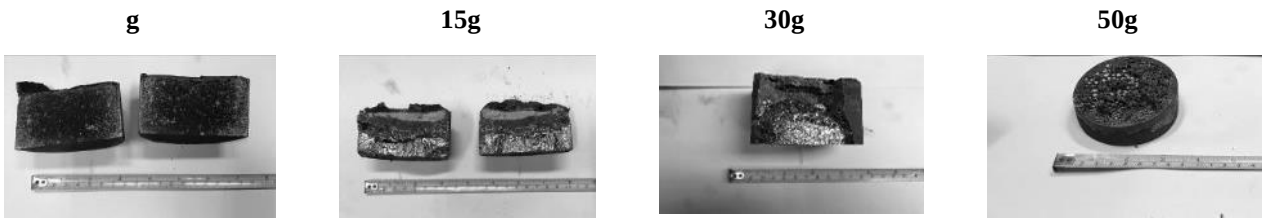



Рис.1 - Внешний вид, полученных при различных перегрузках (g)

Следующим этапом является отработка технологического введения полученных СВС-модификаторов в расплав алюминия и исследование влияния температурно-временных параметров на формирование структурных компонентов полученных АМК (рис.2).

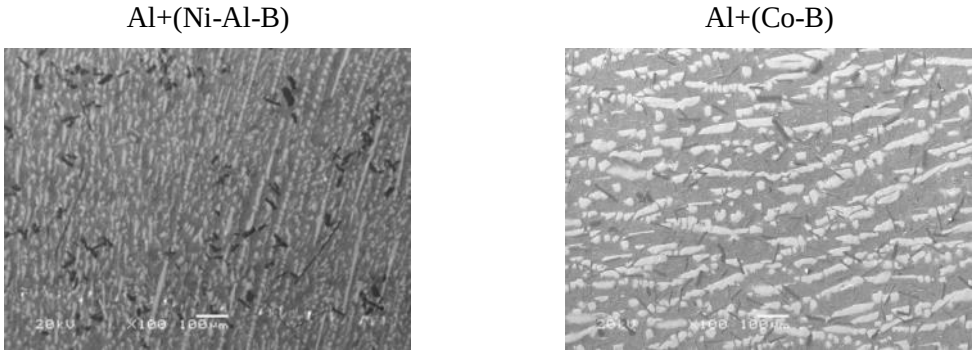



Рис. 1. микроструктуры исследуемых сплавов.

В работе исследованы две системы: 1-Al / (NiAl-B); 2- Al / (Co-B). Экспериментальные работы проводились на установке - Высокотемпературный Измерительный Комплекс Вязкости Металлических Расплавов (ВИКиВМР). Были получены политермы зависимости вязкости от температуры и исследованы двухфазные области - процессы плавления и растворения легирующих модификаторов в расплаве жидкого алюминия.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-38-00932*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Санин В. Н., Икорников Д. М., Юхвид В. И., Левашов Е. А. Центробежная СВС-металлургия литых сплавов на основе алюминида никеля, высоколегированных бором. Журнал “Цветные металлы”. 2014, №11. с. 83-88.

**********

## ФОРМИРОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ БЕЛКОВ, ХИТОЗАНА И НАНОТРУБОК НАНОСЕКУНДНЫМИ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ

**Савельев М.С.[1,2], Василевский П.Н.[1], Куксин А.В.[1], Герасименко А.Ю. [1,2]**

*[1]Национальный исследовательский университет – МИЭТ, Зеленоград, Москва, Россия*

*[2]Первый Московский государственный университет им. И.М. Сеченова - МГМУ, Москва, Россия*

*savelyev@bms.zone*

FORMATION OF COMPOSITE MATERIAL BASED ON PROTEINS, CHITOSAN AND NANOTUBES BY NANOSECOND LASER PULSES

*Abstract*: Aqueous dispersion with albumin 20 wt. %, collagen 1 wt. %, chitosan 2 wt. % and single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) 0.3 wt. % in different combinations was studied. It was found, that an increase in the fluence above threshold leads to a significant increasing in the total absorption of radiation, moreover the main part of the energy was taken up by the SWCNTs. Thus, the thermal effect on proteins and chitosan decreased. This was confirmed by the nonlinear absorption coefficients, which were determined for the following aqueous dispersions: albumin 4 cm·GW$^{-1}$, collagen 5.9 cm·GW$^{-1}$, chitosan 16 cm·GW$^{-1}$ after

adding SWCNTs 345 cm·GW$^{-1}$, 67 cm·GW$^{-1}$, and 516 cm·GW$^{-1}$ respectively. Low threshold values of fluence for albumin 0.006 J/cm$^2$ and collagen 0.009 J/cm$^2$ are due to the onset of the denaturation process. This parameter increased up to ~0.05 J/cm$^2$ after addition of SWCNTs that was caused by the formation of microbubbles due to the evaporation of water from the heating of nanotubes. The reverse situation occurs in samples with chitosan (0.2 J/cm$^2$) in which there was no denaturation. Adding SWCNTs leads to a decrease in the fluence of threshold to 0.15 J/cm$^2$, which can be explained by the rapid transfer of heat from nanotubes compared with chitosan. However, at values above the 75 J/cm$^2$, the sample begins to splash du to reaching the bubbles too large. It was established, that optimal energy density range from 1 to 50 J/cm$^2$ for the formation of a composite material using laser pulses with duration 16 ns at a wavelength of 0.532 μm.

Послойная лазерная печать многослойного композиционного материала для создания клеточной и тканеинженерной конструкции с внутренним каркасом для увеличения прочности является актуальной задачей [1]. Прежде всего, нужно разработать чернила состав которых обеспечивает биодеградацию, фотосшивание и достаточную прочность сформированной конструкции для биоинженерии человеческих органов и тканей. Поэтому, одним из перспективных подходов для решения этой задачи является использования белков, которые выполняют многие функции и являются самыми многочисленными органическими веществами в организме человека, имеют высокую биосовместимость и способность к биологическому разложению [2, 3], кроме того они почти прозрачны в видимом диапазоне [4]. Для формирования каркаса, увеличивающего прочность, согласно ранее проведённым исследованиям хорошо подходят углеродные нанотрубки [5]. По указанным причинам в качестве чернил можно использовать водную дисперсную среду с одностенными углеродными нанотрубками (ОУНТ) и белками. Формирование самого композиционного материала при этом осуществляется по технологии золь-гель процесса посредством лазерного излучения. Созданный таким образом композит, после имплантации способен обеспечить прорастание кровеносных сосудов через свою структуру в процессе биодеградации [6]. Причем прочность на растяжение и твердость такого композиционного материала в присутствии структурированного каркаса из ОУНТ превосходит аналогичные характеристики пористой костной ткани человека [5].

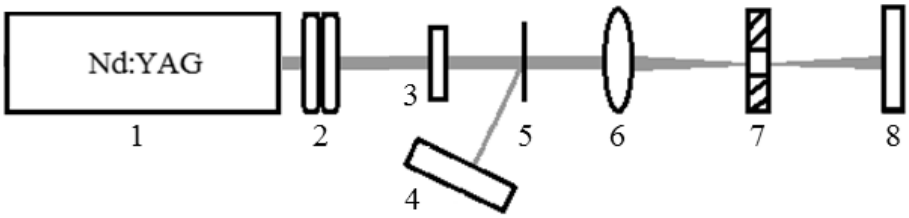



Рис. – экспериментальная схема

Исследование оптических характеристик производилось с помощью установки приведённой на рисунке. В качестве источника излучения использован Nd:YAG лазер 1 длительностью импульса 16 нс. Эксперименты проводились на длине волны лазерного излучения 532 нм, регулировка энергии осуществлялась набором нейтральных светофильтров 2, а её плавное изменении при помощи призмы Глана 3, так как луч, генерируемый лазером, имеет линейную поляризацию. Падающая плотность энергии рассчитывается по данным детектора 4, фиксирующего отраженное излучение от светоделительной пластины 5. Регистрация прошедшего через образец 7 луча осуществлялась с помощью второго детектора 8. Для достижения плотности энергии, которая приводит к проявлению нелинейных эффектов, была использована фокусировка лазерного излучения, фокусное расстояние линзы 6 составляло 10 см.

Определены линейные и нелинейные оптические параметры характеризующие взаимодействие лазерного излучения наносекундной длительности с дисперсиями, содержащими 20 масс.% альбумина, 1 масс.% коллагена, 2 масс.% хитозана и 0.3 масс.% ОУНТ в разных комбинациях. Установлено, что увеличение плотности энергии выше пороговой приводит к значительному росту ослабления излучения, причем доля излучения, поглощенного ОУНТ начинает резко возрастать. Это подтверждается коэффициентами нелинейного поглощения, которые были определены для следующих водных дисперсий: альбумин 4 см/ГВт, коллаген 5.9 см/ГВт и хитозан 16 см/ГВт, после добавления ОУНТ 345 см/ГВт, 67 см/ГВт и 516 см/ГВт соответственно.

Коэффициент линейного поглощения был измерен в области ниже пороговой плотности энергии, каждый из образцов был помещен в кварцевую кювету с длиной оптического пути 2 мм. Для

дисперсий альбумина, коллагена и хитозана 1.92 $см^{-1}$, 2.16 $см^{-1}$ и 2.9 $см^{-1}$ соответственно, а после добавления ОУНТ значения этих коэффициентов увеличились до 2.7 $см^{-1}$, 2.94 $см^{-1}$ и 3.88 $см^{-1}$. Эти данные хорошо согласуются со спектрами поглощения, которые были получены на спектрофотометре. Даже низкий процент содержания любого из компонентов, кроме альбумина приводит к сильному снижению пропускания образца, что определяет глубину проникновения лазерного излучения в дисперсную среду. За счет роста нелинейного поглощения излучения почти полностью поглощается в слое толщиной 0.5 мм.

Низкие значения пороговой плотности энергии получены для альбумина 0.006 $Дж/см^2$ и коллагена 0.009 $Дж/см^2$, что связана с началом процесса денатурации. Добавление ОУНТ увеличивает значения этого параметра до ~0.05 $Дж/см^2$ за счет активного формирования микропузырьков при испарении воды в результате нагрева нанотрубок. Дисперсные среды с хитозаном имеют значение пороговой плотности энергии 0.2 $Дж/см^2$ из-за отсутствия денатурации. Поэтому при добавлении ОУНТ наблюдается обратное явление, а именно этот параметр уменьшается до 0.15 $Дж/см^2$, что может свидетельствовать о быстрой передаче тепла от нанатрубок по сравнению с хитозаном. Однако, увеличение плотности энергии до 75 $Дж/см^2$ приводит к разбрызгиванию образца в следствии образования очень больших пузырей, которые лопаются. Поэтому управляемое формирование композиционного материала такого состава можно производить в диапазоне от 1 до 50 $Дж/см^2$ при длительности импульсов 16 нс на длине волны 0.532 мкм. Тем не менее, образование микропузырьков при золь-гель процессе позволяет обеспечить микропористость тканеинженерной структуры с внутренним каркасом.

Использование наносекундных лазерных импульсов с указанными выше параметрами позволяет формировать композиционный материал при меньшем тепловом воздействии на белки и хитозан, поскольку наибольшая часть поглощается нанотрубками при формировании каркаса, что способствует увеличению прочности. Лазерная печать многослойных трехмерных клеточных и тканевых конструкций со структурированным внутренним наноуглеродным каркасом с молекулами белков и хитозана может быть выполнена при частоте облучения 30 кГц за 160-400 проходов в зависимости от толщины слоя. Впоследствии этот композиционный материал может использоваться для имплантации в поврежденной области сердечно-сосудистой системы.

*Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Соглашение 14.578.21.0234 RFMEFI57817X0234).*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

[1] *Skardal A., Atala A.* // Annals of Biomedical Engineering. 2015. V. 43(3). P. 730.

[2] *Parag A., Hall J.B., McLeland C.B., Dobrovolskaia M.A., McNeil S.E.* // Advanced Drug Delivery Reviews. 2009. V. 61. P. 428.

[3] *Liu X., Ma P.X.* // Annals of Biomedical Engineering. 2004. V. 32. P. 477.

[4] *Lousinian S., Logothetidis S.* // Microelectronic Engineering. 2007. V. 84. P. 479.

[5] *Ichkitidze L.P., Selishchev S.V., Gerasimenko A.Y., Podgaetsky V.M.* // Biomedical Engineering. 2016. V. 49(5) P. 308.

[6] *Kurilova U.E., Zhurbina N.N., Mezentseva M.V., Russu L.I., Suetina I.A., Pyanov I.V., Telyshev D.V., Gerasimenko A.Yu.* // Biomedical Engineering. 2017. V. 51(1). P. 16.

**********

## ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО СПЛАВЛЕНИЯ НА МИКРОСТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИКЕЛЕВОГО ЖАРОПРОЧНОГО СПЛАВА ЭП741НП

**Сентюрина Ж.А.[1], Мишуков А.В.[2], Логачев И.А.[1], Логачева А.И.[1], Басков Ф.А.[1]**

*[1]Открытое акционерное общество «Композит», Королев, Россия*

*[2]ФГУП «НПО «Техномаш», Москва, Россия*

sentyurina_misis@mail.ru

## THE EFFECT OF SLM PROCESSING PARAMETERS ON MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF NICKEL-BASED ALLOY EP741NP

Sentyurina Zh.A., Mishukov A.V., Logachev I.A., Logacheva A.I., Baskov F.A.

EP741NP is the most widely-distributed alloy for disks of gas-turbine engine in Russia. This alloy exhibits excellent combination of mechanical properties such as good strength, corrosion resistance, fatigue

properties, oxidation resistance, and wear resistance at high temperatures. In this work, the manufacturing of EP741NP samples using SLM technology was investigated. The effect of processing parameters on density, microstructure and mechanical properties of the experimental specimens was studied. The investigated range of laser melting parameters was as follows: laser power is 50-250 W, and the scanning speed is 0.5–1.2 $m.s^{-1}$. Fully dense EP741NP have been fabricated at the laser power of 165 W. Tensile specimens were fabricated using optimal parameters and mechanical tests allowed observing an ultimate tensile strength of 1210 MPa and the yield strength of 876 MPa.

Жаропрочный никелевый сплав ЭП741НП, разработанный в начале 80-х годов прошлого века, предназначен для изготовления дисков и других элементов турбин авиационных двигателей методом металлургии гранул. На сегодняшний день это самый распространенный отечественный гранулируемый сплав, используемый в двигателестроении.

Классическая технология металлургии гранул включает в себя следующие технологические переделы: получение сферических порошков (гранул) заданного химического и фракционного состава; проектирование и изготовление капсулы необходимой геометрической формы и размеров; заполнение капсулы гранулами, ее дегазация и герметизация; горячее изостатическое прессование капсул с гранулами и удаление материала капсулы с поверхности готового изделия. Переход от классической технологии к современным методам аддитивного производства, позволяющим за один цикл изготавливать сложнопрофильные изделия по данным цифровой САПР-модели без использования дополнительной оснастки, позволил бы существенно сократить технологическую цепочку за счет устранения трудоемких операций по производству капсул и их удалению с поверхности изделия.

В рамках данной работы исследована возможность получения заготовок из сплава ЭП741НП по технологии селективного лазерного сплавления (СЛС). СЛС – перспективная технология аддитивного производства, в процессе которой изготовление детали осуществляется путем послойного избирательного сплавления предварительно нанесенного слоя порошка. При этом энергетическим источником служит мощный лазер, траектория движения которого соответствует поперечному сечению изделия, сгенерированного из CAD-модели.

В качестве прекурсора в технологии СЛС используют порошковые материалы со сферической формой частиц и фракционным составом 40-63 мкм. На рисунке 1 представлены гранулы из исследуемого сплава, полученные на ОАО «Композит» методом плазменного центробежного распыления расходуемой заготовки. Для полученных гранул произведена оценка следующих характеристик: морфология, фракционный состав, внутренняя микроструктура, содержание газовых примесей, а также текучесть и насыпная плотность.

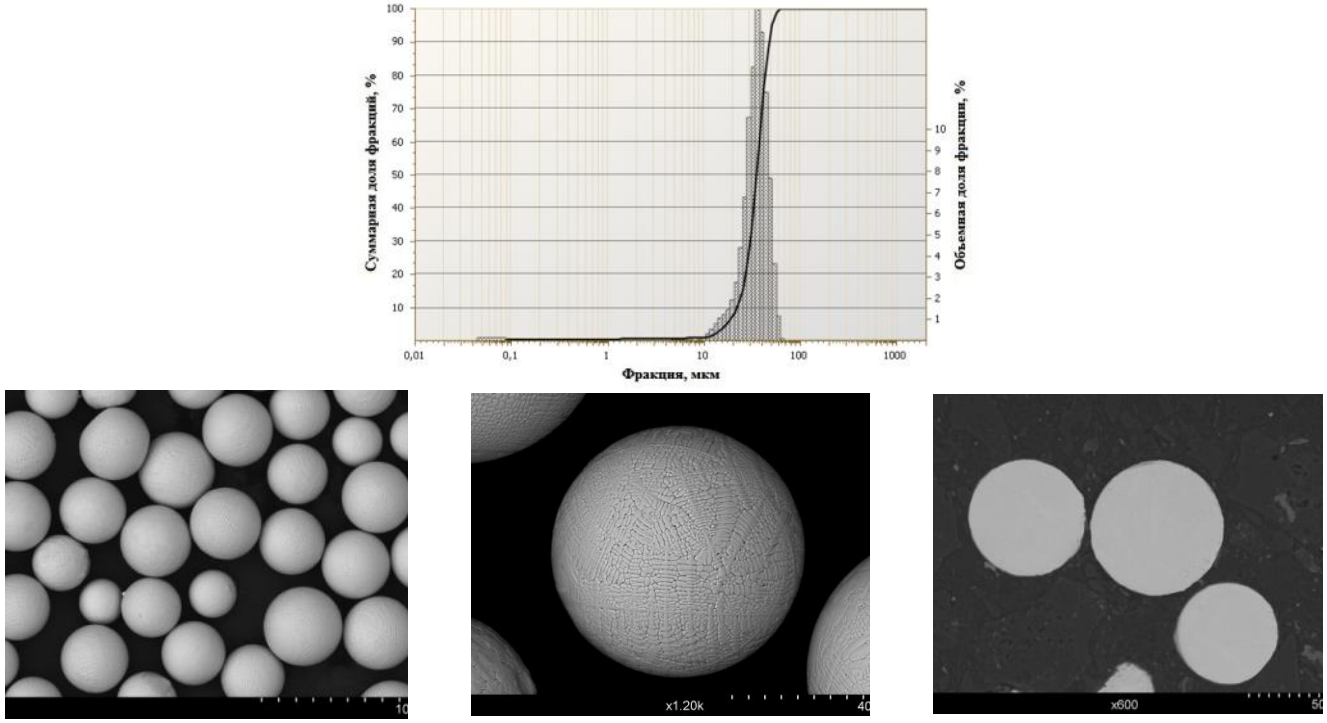



Рис. 1 – Гранулометрический состав (а), морфология (б, в) и внутренняя структура (г) гранул из сплава ЭП741НП

В ходе данной работы определено влияние параметров СЛС на микроструктуру, плотность и механические свойства экспериментальных образцов (рисунок 2, а). В ходе параметрических исследований мощность лазера варьировалась в интервале 50-250 Вт, скорость сканирования – 0,5–1,2 м/с. Все полученные образцы исследованы методами оптической, растровой электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа для оценки микроструктуры и химического состава сплава после процесса СЛС. Предел прочности на разрыв экспериментальных образцов варьировался в интервале 550-1200 МПа в зависимости от режимов СЛС. Полностью плотная структура и максимальные прочностные свойства для исследуемого сплава получены при мощности лазера 165 Вт (рисунок 2, б-в). Предел прочности данного образца составил 1210 МПа и предел текучести 876 МПа. По результатам исследований из сплава ЭП741НП по оптимальному режиму изготовлена сложнопрофильная деталь типа «крыльчатка» (рисунок 2, в).

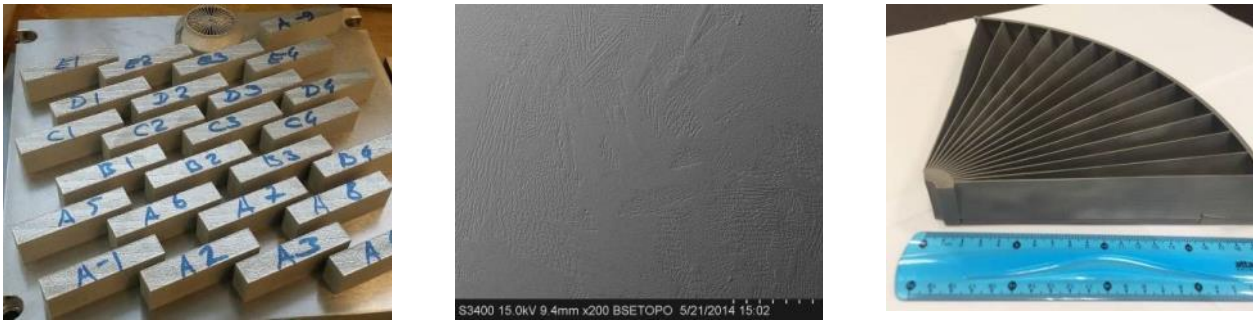



Рис. 2 – Внешний вид экспериментальных образцов образцов (а), микроструктура образца, полученного по оптимальному режиму (б) и сектор сложнопрофильной детали типа «крыльчатка» (в)

**********

## ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ НАМОТОЧНЫХ ТОЛСТОСТЕННЫХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

**Сергеев А.Ю.[1], Турусов Р.А[2].**

*[1]ОАО «Композит», г. Королев, Россия*

*[2]ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия*

sergeevandrey89@gmail.com

## THE FEATURIES OF MANUFACTURING OF COIL-PROCESSING THICK-WALLED CONSTRUCTIONS MADE FROM POLYMER COMPOSITE MATERIALS

Sergeev A.Yu.[1], Turusov R.A[2].

*The capabilities to wind filaments onto various rotation surfaces have been investigated. The equations defining a filament wrap way, the movement point of filament run-out from a machine placement head, and the working part motion trajectories of the winding machine are offered. The change was investigated of residual stresses in the thick-walled filament-wound composites while a product winding, warming up, polymerizing and cooling.*

Изделия, получаемые намоткой нити пропитанной связующим, нашли свое применение в конструкциях автомобильной, нефтегазовой, судостроительной и ракетно-космической промышленности. Для обеспечения несущей способности и минимальной массы конструкции намотку нити, ровинга или ленты стараются производить по траекториям, совпадающим с направлением главных напряжений. Однако если направление главных напряжений не совпадает с направлением геодезических линий поверхности, то намотку производят по траекториям с геодезическим отклонением. В этом случае равновесие нити на поверхности оправки обеспечивается за счет силы трения между нитью и поверхностью оправки:

$$tg|\theta| \le \mu$$

где $tg\theta$ – тангенс угла отклонения от геодезической линии; $\mu$ – коэффициент трения нити о поверхность оправки.

На первом этапе расчета параметров намотки после выбора технологической схемы намотки производится определение траектории витка, удовлетворяющей заданному напряженно-деформированному состоянию и условиям равновесия нити. Траектория витка на поверхности

оболочки вращения определяется функцией Клеро [1]:

$$\xi = r \cdot \sin\beta = r_1 \sin\beta_1$$

где $r$,$r_1$ – радиус оболочки, $\beta$, $\beta_1$ – угол пересечения нити с меридианом.

Для траектории постоянного геодезического отклонения функция Клеро находится из уравнения:

$$\frac{d\xi}{dz} - tg\theta \cdot (\frac{1+q}{r^2}\xi^2 - q) = 0$$

$$q = r\frac{d^2r}{dz^2} \cdot \frac{1}{1+(\frac{dr}{dz})^2}$$

Уравнение витка определяется выражением:

$$\varphi(z) = \int \frac{tg\beta}{r}\sqrt{1+(\frac{dr}{dz})^2}\,dz$$

где $r(z)$ – определяется формой оболочки; $\beta$ – угол намотки.

Таким образом, задаваясь уравнением поверхности вращения r(z) можно определить значение угла намотки β(z) в каждой точке этой поверхности и уравнение витка φ(z). На следующем этапе производится определение законов движения раскладочной головки станка в соответствии с уравнением витка с использованием расчетных схем для различных поверхностей вращения. Примеры расчетных схем представлены на рисунках 1, 2).

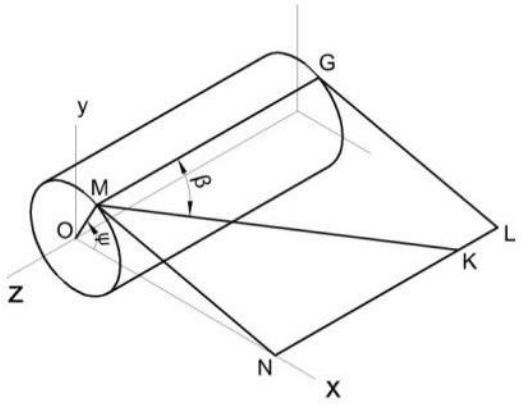



Рис. 1. Схема к расчету траектории раскладывающей головки станка для цилиндрической поверхности

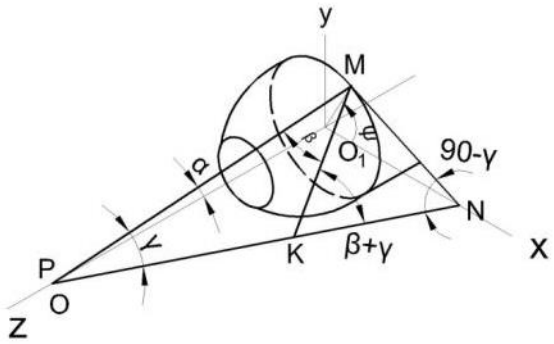



Рис. 2. Схема к расчету траектории раскладывающей головки станка для сферической поверхности

После получения выражений, связывающих точку схода нити с раскладочного кольца намоточного станка с совокупностью точек траектории нити на поверхности оправки, решается обратная задача кинематики намоточного станка. После чего однозначно определяются законы движения рабочих органов станка. Далее производится расчет технологических параметров, скорости намотки и составляется управляющая программа.

Для получения качественных и монолитных намоточных толстостенных изделий необходимо ограничивать уровень растягивающих напряжений, являющихся причиной появления разного рода дефектов. Таким образом, для расчета остаточных напряжений в изделии необходимо учитывать поведение конструкции на этапе намотки, разогрева, полимеризации и охлаждения толстостенного изделия. В работе представлены зависимости, позволяющие учесть изменение остаточных напряжений намоточного толстостенного композита на этапе намотки его на оправку, разогрева до температуры полимеризации, и охлаждения его до температуры эксплуатации. Предложены технологические приемы, позволяющие ограничить уровень растягивающих радиальных напряжений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Аношкин А.Н. Теория и технология намотки конструкций из полимерных композиционных материалов: Учеб. Пособие, Перм. Гос. Техн. ун-т – Пермь, 2003.-118 с.

2. Воробей В.В., Мороз Н.Г. Технология непрерывной намотки нитью.- М.: Изд-во МАИ, 2007.-

180 с.

3. Турусов Р.А., Руабхи А. Капиллярная модель толстостенного намоточного цилиндра. Механика композитных материалов, 2014, №1, С.91-100.

4. Сергеев А.Ю., Турусов Р.А., Баурова Н.И. Прочность соединения анизотропного композита с цилиндрической поверхностью элемента системы выпуска отработавших газов дорожных машин. Механика композитных материалов, 2016, Т52, №1.- С.129-142.

**********

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ИЗНОС ПРОТЕКТОРНОЙ РЕЗИНЫ

**Морозов А.В.[1], Цуканов И.Ю.[1], Мезрин А.М.[1], Миньков К.Н.[2]**

[1]*Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского Российской академии наук, Москва, Россия*

[2]*Всероссийский научно-исследовательский институт оптико-физических измерений, Москва, Россия*

morozovalexei@mail.ru

STUDY OF THE INFLUENCE OF TEMPERATURE ON THE WEAR OF THE TREAD RUBBER

The paper is aimed at the study of the influence of two different temperatures (-20 and +50 °C) on wear resistance of the tread rubber at the dry sliding friction conditions. In this study the one type of rough counterbody was used. Wear resistance of rubber was estimated at constant pressure (0.7 MPa) and velocity (20 mm/s) on the sliding distance equal to 3.5 m.

Исследования, связанные с задачами управления трением и минимизации износа протекторных эластомеров, работающих в условиях фрикционного взаимодействия, являются актуальными при изготовлении новых резин в современном шинном производстве. При этом совершенствование шин осложняются определенными требованиями к их эксплуатационным свойствам, а именно: шины с низким сопротивлением качению (для экономии топлива), шины с пониженным уровнем шума, шины с увеличенным ресурсом; при этом для изготовления шин необходимо применять экологически безопасные материалы. Для решения этих задач требуется проведение экспериментальных исследований не только фрикционных, но и износостойких свойств разрабатываемых протекторных резин. Отметим, что температура оказывает значительное влияние на износ резины.

*Эксперимент.* Исследования износостойкости резины, использующейся в протекторе грузовых шин, было проведено на трибометре со схемой контакта резиновое кольцо - диск. В качестве контртела была использована наждачная бумага с заданной степенью зернистости. Все эксперименты на износ были проведены в равных условиях, а измерение износа было выполнено на этапе с установившимся режимом трения. При этом в опытах линейная скорость скольжения составляла 20 мм/с, а нормальное давление 0.7 МПа. Испытания были проведены при двух температурах: -20 и +50 °С. Износ измерялся методом взвешивания резиновых образов до и после испытаний на износ.

*Характеристики шероховатости поверхности резины после испытаний*. Микрогеометрия поверхности резины была измерена на оптическом конфокальном профилометре DCM3D фирмы Leica (Германия) при увеличении 5х. Топографии поверхностей после испытаний при различных температурах представлены на рис. 1. Шероховатость поверхности резин оценивалась параметрическим и статистическим способами. Параметрическая оценка показала, что поверхность, подвергшаяся износу при +50 °С имеет большие параметры *Ra* и *Wa* (шероховатость и волнистость соответственно), чем поверхность образца, испытанного при -20 °С. Статистическая оценка показала, что поверхности обоих образцов имеют гауссовское распределение высот неровностей, а оценка спектральной плотности мощности показала, что поверхности имеют фрактальную структуру с приблизительно одинаковой фрактальной размерностью $D$ = 2.8 ... 2.9.

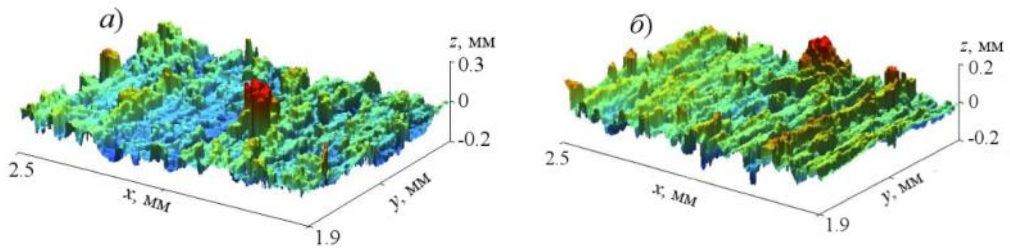



Рис. 1. Топография поверхности резины после испытаний на износ при $T$ = 50 °С (а) и $T$ = -20 °С (б).

*Результаты*. Было получено, что средняя интенсивность износа резины, рассчитанная на основе

измерений потери веса $\Delta m$ из 3-х опытов, составляет $3 \cdot 10^{-5}$ ($\Delta m = 0.11$ г) и $14 \cdot 10^{-5}$ ($\Delta m = 0.48$ г) при температуре равной 50 и -20 °С, соответственно. Оценка микрогеометрии поверхностей показала, что повышенный износ, наблюдаемый при высокой температуре, приводит к росту высотных параметров неровностей, однако в целом не меняет геометрическую структуру поверхности, что может свидетельствовать о сохранении механизма износа при изменении температуры.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 14-29-00198-П.*

**********

## COMPONENTS OF CERAMIC COMPOSITE MATERIALS BASED ON ORGANOELEMENT OLIGOMERS

**Shcherbakova G.I., Storozhenko P.A., Apukhtina T.L., Varfolomeev M.S., Zhigalov D.V., Blokhina M.Kh., Korolev A.P., Kutinova N.B., Riumina A.A.**

*SSC RF "State Research Institute for Chemistry and Technology of Organoelement Compounds" Moscow, Russia*

*galina7479@mail.ru*

Currently, conventional materials, including technical ceramics, traditionally obtained by sintering powders of oxides, carbides, nitrides and silicides, do not meet the higher demand of advanced technology and the technical requirements that are imposed on the development of various products operating under extreme conditions. Therefore, the primary task is to produce new materials that have a set of properties that significantly outperform the physical and mechanical properties of existing materials [1].

Ceramic-forming organoelement oligomers, which have a given chemical composition at the molecular level, allow the use of a fundamentally different "polymer technology" for ceramics production through pyrolysis of ceramic-forming organoelement oligomers. And this allows us to prepare high-purity materials with unique physical-chemical properties. By intentionally changing their composition, it is possible to control the structure of ceramic compositions and develop components (fibers, coatings, matrices, etc.) of composite ceramic materials (CCM) with preset structural properties. The production of CCM based on ceramic-forming oligomers is related to breakthrough technologies that determine the level of development of advanced and promising technologies [2].

We have synthesized ceramic-forming oligomers, which can be used to obtain components of carbide and oxide CCM:

- nanometallocarbosilanes - precursors of SiC ceramics, modified by nanoparticles of refractory metals (Zr, Hf, Ta) compounds and SiC ceramics, modified by mixed carbides ($Ta_xZr_yC_z$ or $Ta_xHf_yC_z$);
- chelated alkoxyalumoxanes - precursors of high-temperature and chemically inert corundum ceramics [4];
- organoalumoxanesiloxanes - precursors of high-purity alumosilicate ceramics with a specified molar ratio of Al:Si (in particular, mullite $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) [2];
- organoyttriumoxanealumoxanes - precursors of yttrium aluminium ceramics with a specified molar ratio of Al:Y (in particular, garnet $3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$) [5, 6];
- organoyttriumoxanealumoxanesiloxanes - precursors of components for the development of chemically resistant, high-impact, transparent or enamel protective coatings, as well as transparent and opaque glass ceramics based on yttrium, aluminum and silicon oxides with any specified molar ratio of $xY_2O_3 \cdot yAl_2O_3 \cdot zSiO_2$ [7, 8];
- organomagnesiumoxanealumoxanes - precursors of components of high-purity ceramics based on aluminum and magnesium oxides (in particular alumomagnesium spinel $MgAl_2O_4$);
- organomagnesiumoxaneyttriumoxanealumoxanes - precursors of high-purity ceramics based on oxides of aluminum, yttrium and magnesium, in particular yttrium aluminum garnet ($Y_3Al_5O_{12}$) and perovskite ($YAlO_3$) modified by magnesium oxide, spinel ($MgAl_2O_4$) modified by yttrium oxide, as well as corundum ($\alpha$-$Al_2O_3$) modified by yttrium and magnesium oxides [9];
- organometalloxaneyttriumoxanealumoxanes are the precursors of high-purity, high-temperature binary ceramics based on aluminum and yttrium oxides modified by oxides of refractory metals (zirconium, hafnium or chromium) [10];.

The processes of thermochemical transformation of nanometallocarbosilanes and organoelementoxanes into ceramic phases have been studied (Fig. 1 and 2).

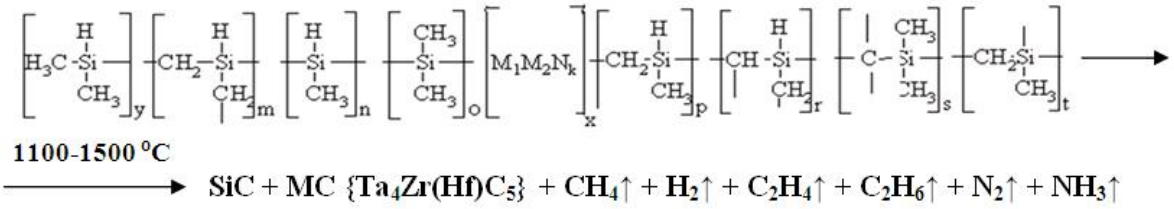



Fig. 1 Thermochemical transformations of nanometallocarbosilanes

It should be noted that ceramic-forming organoalumoxanes readily interact with alkoxides and acetylacetonates of metals (Fig. 2) and can comprise a wide range of elements and metals in their structure in various combinations and ratios with a homogeneous distribution in the oligomer matrix at the molecular level [2].

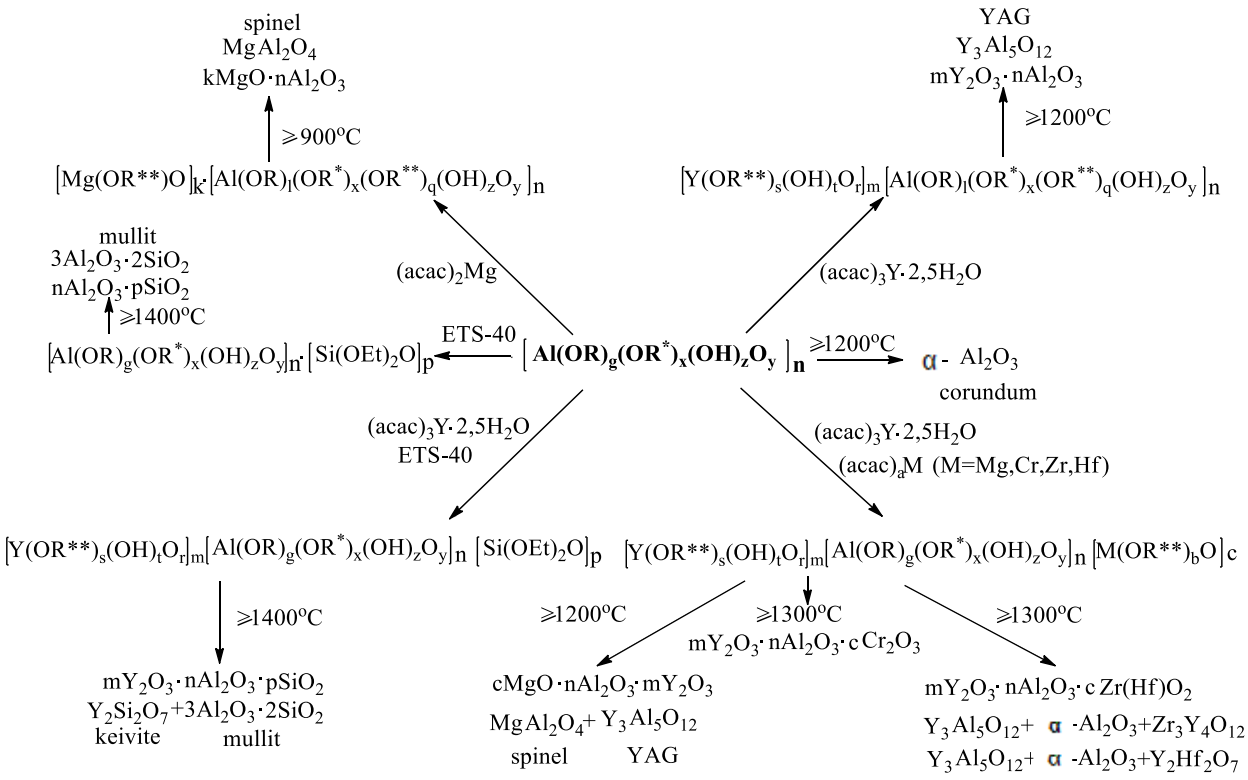



Fig. 2 Thermochemical transformations of chelated alkoxyalumoxanes

Effective methods for obtaining components of CCM (fibers, coatings, matrices, etc.) on the basis of ceramic-forming nanometallocarbosilanes and organoelementoxanes have been developed:

- SiC- fibers modified by compounds of refractory metals (Zr; Hf; Ta);
- binders, film-forming and impregnating compositions;
- sintering additives for SiC- composites;
- special and barrier coatings, in particular, glass-ceramic coatings of $Y_2O_3$–$Al_2O_3$–SiO composition with a specified molar ratio of components.

*This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research, project no. 17-03-00331 A*

REFERENCES:

1. Storozhenko P.A., Shcherbakova G.I. // Mendeleev Commun. 2014. V. 24. P. 133.
2. Shcherbakova G.I., Storozhenko P.A., Sidorov D.V. et al. // Nanotechnics. 2013. V. 3(35). P. 15.
3. Shcherbakova G.I., Storozhenko P.A., Blokhina M.Kh. et al. // J. Chem. Chem. Eng. 2014. V. 8. P. 232.
4. Varfolomeev M.S., Moiseev V.S., Shcherbakova G.I. et al. // Inorg. Mater. 2015. V. 51. P. 76.
5. Shcherbakova G.I., Apukhtina T.L., Krivtsova N.S. et al. // Inorg. Mater. 2015. V. 51. P. 206.
6. Shcherbakova G.I., Storozhenko P.A., Kutinova N.B. et al. // Inorg. Mater. 2014. V. 50. P. 306.
7. Shcherbakova G.I., Apukhtina T.L., Varfolomeev M.S. et al. // Inorg. Mater. 2014. V. 50. P. 636.

8. Apukhtina T.L., Shcherbakova G.I., Sidorov D.V. et al. // Inorg. Mater. 2015. V. 51. P. 806.
9. Shcherbakova G.I., Storozhenko P.A., Apukhtina T.L. et al. // Polyhedron. 2017. V. 135. P. 144.

**********

## ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ ПОДЛОЖЕК РАЗЛИЧНЫХ СОСТАВОВ И СТРУКТУР НА СВОЙСТВА ПОЛУЧАЕМОГО НА ИХ ОСНОВЕ УГЛЕРОД-КЕРАМИЧЕСКОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА C-SIC

**Широян Д. С., Лахин А. В., Тащилов С. В.**
*ОАО «Композит», Королев, Россия*
info@kompozit-mv.ru

*Study of influence of carbon-carbon preform of different structure on properties of carbon-ceramic composite materials*

На сегодняшний день углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ) находят широкое применение в деталях и узлах двигательных установок (ДУ). Они обладают достаточной теплоэрозионной стойкостью при высоких температурах, термопрочностью, требуемыми теплофизическими свойствами [1]. Однако для ряда применений, таких как, например, регулятор расхода тяги (РРТ), характеризующегося относительно высокими длительностями работы, использование данного типа материала не позволяет обеспечить заданный ресурс работы деталей и узлов, испытывающих теплоэрозионное воздействие продуктов твердотопливного газогенератора [3].

Помимо УУКМ в узлах и деталях ДУ также находят свое применение керамические материалы, такие как, например, карбид кремния SiC [4]. Он обладает такими свойствами, как низкая плотность, высокая температура работоспособности, высокой твердость, высокая теплоэрозионной стойкость. Ряд технологий позволяет получать материалы на основе карбида кремния с невысокой стоимостью [6]. Однако в условиях работы РРТ могут возникать условия термоудара [3]. Поэтому использование монолитной керамики в деталях РРТ, по-видимому, нецелесообразно ввиду ее низкой термостойкости. В связи с этим, в рассматриваемой области применения предлагается использование углерод-керамического композиционного материала (УККМ), получаемого на основе УУКМ и SiC. Это позволит, с одной стороны, достичь высоких показателей термостойкости за счет армирования волокнами. С другой стороны, - повысить теплоэрозионную стойкость за счет керамической составляющей матрицы.

Целью настоящей работы является исследование УУКМ-подложек различных составов и структур в аспекте их использования при получении УККМ C-SiC, а также установление взаимосвязей между свойствами исходных подложек и свойствами получаемого на их основе композиционного материала C-SiC.

В качестве модельных образцов подложек для дальнейшего проведения процесса введения керамической матрицы были выбраны следующие рецептуры УУКМ: УУКМ со структурой армирования 4DL [1], УУКМ на основе ткано-прошивного каркаса и УУКМ на основе иглопробивного каркаса. Каркас материала со структурой армирования 4DL получали путем сборки стержней, изготовленных на основе карбонизованной ПАН-углеродной нити и связующего - поливинилового спирта. Ткано-прошивные каркасы получали путем прошивки углеродной нитью выложенных на плоскости слоев ткани «Урал-ТМ/4» на основе гидратцеллюлозного волокна. Основные направления армирования в плоскости совпадали с направлением основы и утка в ткани, так что материал в данных направлениях имел различные свойства. Иглопробивные каркасы получали по нетканой технологии – укладкой на плоскость и последующим иглопробиванием полуфабрикатов из ПАН-углеродных волокон. Материал имеет ортогональное армирование в плоскости армирования. Уплотнение полученных армирующих каркасов углеродной матрицей осуществляли методом жидкофазной пропитки каменноугольным пеком с последующей карбонизацией. В ряде случаев применяли также высокотемпературную обработку. В случае подложек на основе стержневых и ткано-прошивных каркасов число циклов пропитки варьировали с целью получения подложек с различной плотностью и пористостью. Далее образцы выбранных типов подложек подвергали жидкофазному силицированию [5].

Свойства исходных подложек и УККМ на их основе представлены в таблице 1. Для образцов на основе армирующего каркаса структуры 4DL (рецептуры № 1, 2) направление X совпадает с продольным направлением армирующего компонента в горизонтальной плоскости армирования. Для

образцов на основе ткано-прошивного каркаса (рецептуры № 1-3) направление X совпадает с направлением «Уток».

Таблица 1. Физико-механические свойства исходных УУКМ-подложек и УККМ C-SiC на их основе

| Вид материала подложки | №№ рецептуры | Плотность ρ, г/см$^3$ | | Содержание кремний-содержащих фаз, % масс. | Предел прочности при сжатии, $\sigma_{сж}$(X), МПа | Предел прочности при растяжении, $\sigma_р$(X), МПа |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $\rho_0$ | $\rho_1$ | | | |
| УУКМ 4DL | 1 | 1,59 | 1,93 | 17,6 | 132 | 84 |
| | 2 | 1,95 | 1,97 | 1,0 | 145 | 93 |
| УУКМ на основе ткано-прошивного каркаса | 1 | 1,27 | 2,05 | 36,5 | 278 | 16 |
| | 2 | 1,41 | 1,92 | 26,6 | 125 | 26 |
| | 3 | 1,47 | 1,77 | 17,0 | 118 | 19 |
| УУКМ на основе иглопробивного каркаса | 1 | 1,24 | 2,05 | 39,5 | 203 | 49 |

Полученные результаты свидетельствуют об относительно высоких значениях прочности при растяжении и сжатии для материала на основе стержневого каркаса структуры 4DL. Однако на основании результатов проведенных структурных исследований было сделано предположение о невысокой эффективности УККМ на основе данного типа каркаса с точки зрения стойкости к теплоэрозионному воздействию газового потока, содержащего твердые частицы. Это обусловлено тем, что в случае УУКМ-подложек с высокой исходной плотностью на поверхности образцов формируется тонкое покрытие, которое может быть легко повреждено в результате теплоэрозионного воздействия потока в ходе эксплуатации, а материал углеродной основы не обладает достаточной теплоэрозионной стойкостью [2]. В случае УУКМ-подложек с невысокой исходной плотностью формируется материал, содержащий участки с крупной пористостью вследствие неравномерного проникновения кремния в ходе силицирования, что, по-видимому, обусловлено пористой структурой исходных подложек. Низкое содержание керамической составляющей в областях с крупной пористостью также может случить причиной низкой теплоэрозионной стойкости материала.

Материал на основе иглопробивного каркаса превосходит по прочности материал на основе ткано-прошивного каркаса. Кроме того, несмотря на то, что его прочность уступает прочности материалов на основе стрежневого каркаса, его структура характеризуется высокой однородностью и отсутствием крупных пор, в отличие от УККМ на основе ткано-прошивного каркаса и каркаса структуры 4DL, что, по-видимому, будет способствовать эффективной теплоэрозионной стойкости материала и его стойкости к термоудару. Ожидается, что дальнейшее совершенствование технологии УУКМ, получаемых с использованием иглопробивных каркасов, позволит добиться более высоких показателей теплофизических и физико-механических характеристик как самих УУКМ, так и УККМ C-SiC на их основе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Бушуев Ю.Г., Персин М.И., Соколов В.А. Углерод-углеродные композиционные материалы, справочник. М: «Металлургия», 1994 г. – С.128.

2. Буланов И.М., Воробей В.В. Технология ракетных и аэрокосмических конструкций из композиционных материалов: учеб.для вузов. М.: Изд-во МГТУ им Н.Э. Баумана, 1998 г. – С.516.

3. Копылов А.В., Тихомиров М.А., Мокрецова О.В. Системы теплозащиты конструкций комбинированного ракетно-прямоточного двигателя твердого топлива// Труды МАИ. 2017. № 94. URL: *http://trudymai.ru/published.php?ID=80981*

4. Ф.П. Санин. Л.Д. Кучма, Е.А. Джур, А.Ф. Санин. Твердотопливные ракетные двигатели. Материалы и технологии. Днепропетровск: Днепропетровский университет. 1999. – С. 320.

5. Островский В.С., Виргильев Ю.С., Костиков В.И., Н.Н. Шипков. Искусственный графит. М.: Металлургия, 1986 г. – С. 272.

6. Воронков Б.Д. Подшипники сухого трения. Л: Машиностроение, 1979 – С. 224.

**********

# ИЗМЕРЕНИЯ ТОНКИХ ФЕРРОМАГНИТНЫХ ПЛЕНОК В МАЛЫХ ПОЛЯХ МЕТОДОМ ПРОХОЖДЕНИЯ-ОТРАЖЕНИЯ

**Ширяев А.О.** [1], **Бобровский С.Ю.** [1], **Грановский А.Б.**[1,2], **Набоко А.С.**[1], **Осипов А.В.**[1], **Розанов К.Н.**[1]

[1]*Институт теоретической и прикладной электродинамики РАН, Москва, Россия*

[2]*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия*

*artemshiryaev@mail.ru*

MEASUREMENTS OF THIN FERROMAGNETIC FILMS BY NICOLSON-ROSS-WEIR TECHNIQUE UNDER SMALL BIAS

The research is aimed at studying the transition to a magnetized state of thin ferromagnetic films. The microwave permeability in a coaxial line under magnetic bias is measured by Nicolson-Ross-Weir technique. The saturation magnetization is found by Kittel's equation with an account for demagnetization.

Для измерения магнитных характеристик материалов часто используют метод ферромагнитного резонанса (ФМР). Он обладает высокой чувствительностью, однако не всегда можно быть уверенным в том, что образец намагничен до насыщения. Кроме того, в большинстве практических применений материалы используются в размагниченном состоянии. Цель исследования состоит в том, чтобы с помощью измерений СВЧ магнитной проницаемости в коаксиальной линии при приложении внешнего постоянного магнитного поля подробнее изучить переход в намагниченное состояние и связать характеристики материалов в намагниченном и ненамагниченном состояниях.

Исследованные образцы представляют собой тонкие ферромагнитные пленки, полученные путем магнетронного напыления на гибкую лавсановую подложку. Пленки обладают анизотропией в плоскости, поэтому они исследованы в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Измерены частотные зависимости магнитной проницаемости пленок во внешнем постоянном магнитном поле. Дополнительно были проведены магнитометрические измерения.

На рисунке 1 представлены измеренные частотные зависимости магнитной проницаемости μ пленки кобальта. При отсутствии внешнего магнитного поля наблюдаются два резонанса, на 3 ГГц и на 6 ГГц. Высокочастотный резонанс исчезает во внешнем поле порядка 400Э, когда, согласно данным магнитометрии, пленка намагничивается до насыщения. Следовательно, низкочастотный резонанс может быть связан с однородным ФМР, а высокочастотный – с наличием доменной структуры.

Намагниченность насыщения материала была найдена из аппроксимации частотных зависимостей формулой Гилберта [1] и аппроксимации зависимости частоты резонанса от приложенного поля формулой Киттеля [2]. Согласно магнитометрическим данным, намагниченность насыщения составляет 1,8 Тл. Аппроксимация зависимости частоты резонанса от приложенного поля формулой Киттеля дает значение намагниченности насыщения 1,4 Тл. Разница может быть связана с неточностью определения толщины пленки.

Таким образом, с помощью коаксиальных измерений в слабых магнитных полях возможно определение природы резонансов.

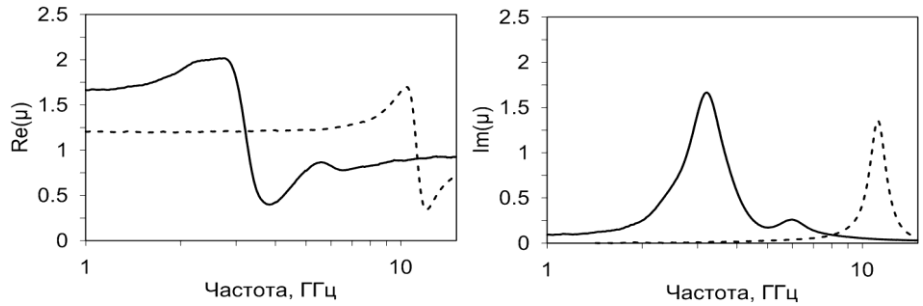



Рис. 1. Частотная зависимость магнитной проницаемости образцов на основе тонких пленок кобальта. Сплошными линиями обозначена проницаемость в отсутствии внешнего поля, штриховыми – во внешнем поле напряженностью 935 Э.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. K.N. Rozanov, M.Y. Koledintseva. J. Appl. Phys., 2016, 119, 073901.
2. C. Kittel. Phys. Rev.,1948, 73, 155.

**********

**NANOCOMPOSITE BINDERS FOR EXTRA WEAR RESISTANT DIAMOND CUTTING TOOLS**

**Sidorenko[1] D. A., Loginov[1] P. A., Levashov[1] E. A., Mishnaevsky L. Jr.[2]**

*[1]National University of Science and Technology "MISIS", Leninsky prospekt, 4, Moscow, 119049, Russia*

*[2]Department of Wind Energy, Technical University of Denmark, Frederiksborgvej 399, 4000, Roskilde, Denmark*

*d.sidorenko@misis.ru.*

Diamond cutting tools play an important role in machining of various materials, such as natural stone, concretes, asphalt and steels. The tool is a composite material with diamond grains incorporated into the metal, ceramic, or polymer binder. Promising way to design enhanced metal binders is mechanical alloying of elemental powders with simultaneous nanoparticles reinforcement.

We offered the new way of advanced binder design, which involved hybrid reinforcement with different types of nanoparticles. The various nanoparticles (carbon nanotubes, boron nitride h-BN, nanoparticles of tungsten carbide WC) and their combinations were embedded into metallic matrices and their mechanical properties were determined in experiments. The strong positive effect of this combined nanoreinforcement was caused not by accumulation of mechanical effects, but rather by combination of different structure controlling effects, namely, grain size reducing effect due to carbon nanotubes introduction, mechanical reinforcement because of tungsten carbide, and lubricating properties of h-BN particles.

Nanoparticles pattern of distribution in binders (intracrystalline or intercrystalline) was studied via transmission electron microscope (Fig. 1). In-situ tests were curried out to study the effect of various nanoparticles on the deformation and fracture mechanisms of the composite materials under compression conditions in a transmission electron microscope column. Push-to-pull devices were used to perform in-situ tensile tests in a transmission electron microscope column of a Fe-Ni-Mo binder modified with WC nanoparticles. The tensile strength of the binder was determined and compared with the results obtained using standard techniques.

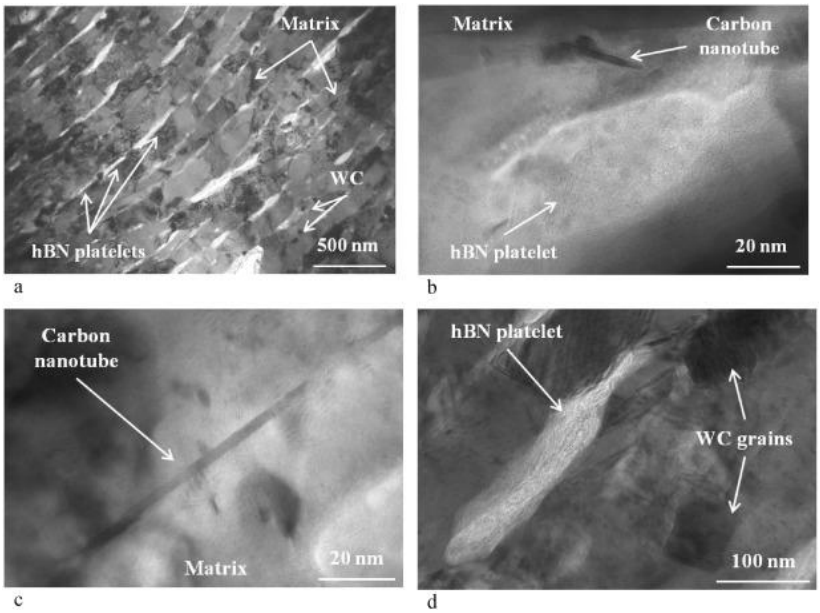



Fig. 1 – High resolution microstructure of hot pressed model sample [80%Cu–20%Ni]–0.1%hBN + 0.1%MWCNT + 0.69% WC (a) and images of hBN (b), CNT (c) and WC nanoparticles (d)

The wear resistance of diamond tools with metallic binders modified by various nanoadditives was estimated. 3D hierarchical computational finite element model of the tool binder with hybrid nanoscale reinforcements was developed and applied for the structure properties analysis of the binders.

It was shown that the metallic nanocomposites with hybrid nanoadditives ensured the highest mechanical properties and also the highest wear resistance of the machining tools with the nanocomposites used as binder.

*The authors acknowledge Russian Foundation for Basic Research (RFBR), grant № 16-08-01180.*

**********

# ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПЛЕТЕНЫХ СТРУКТУР ИЗ КВАРЦЕВЫХ ВОЛОКОН

**Смердов А.А.[1], Таирова Л.П.[1], Тимофеев И.А.[2], Грачев Ф.А.[2], Ширяев А.В.[3]**

*[1]Московский государственный технический университет им. Н.Э.Баумана, Москва, Россия*

*[2]ОАО «Композит», Королев, Россия*

*[3]АО «ВПК «НПО Машиностроения»*

*asmerdov@mail.ru*

THE STUDY OF THE PROPERTIES OF COMPOSITE MATERIALS BASED ON BRAIDED STRUCTURES OF QUARTZ FIBERS

Smerdov A.A., Tairova L.P., Timofeev I. A., Grachev F.A.

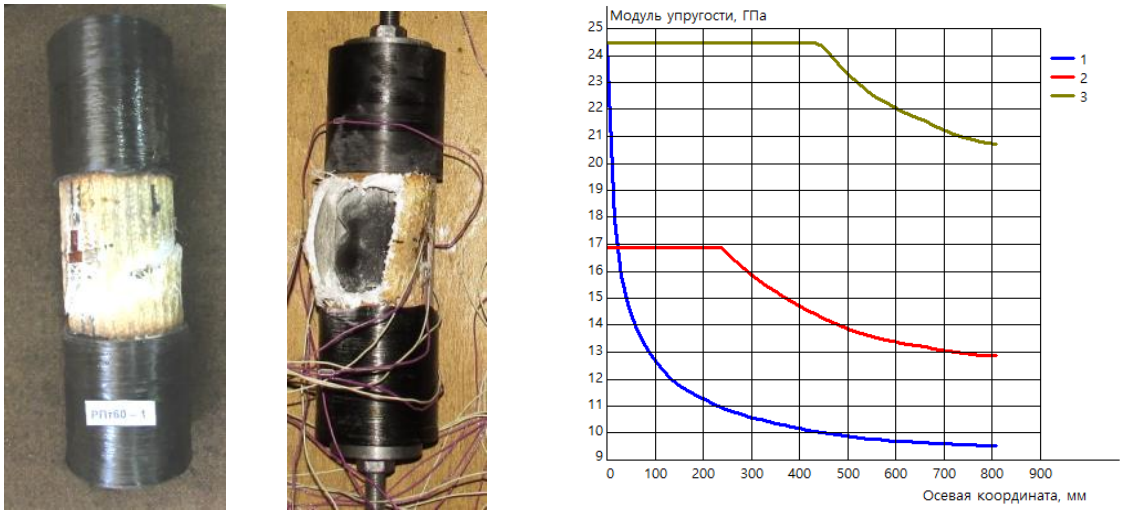
The technique and results of experimental research of tubular samples of materials on the basis of braided structures made of quartz fibers are presented. The identification of the characteristics of the braided structure components is carried out, and on this basis a computational model is developed to describe the properties of the projected thin-walled shells made of radioprotective materials. Examples of calculations are given.

Изложены методика и результаты экспериментального исследования трубчатых образцов материалов на основе плетеных структур из кварцевых волокон. Проведена идентификация характеристик компонентов плетеных структур, и на этой основе разработана расчетная модель для описания свойств проектируемых тонкостенных оболочек из радиопрозрачных материалов. Приведены примеры расчетов.

Проведено экспериментальное исследование свойств материалов на основе плетеных структур из кварцевых волокон. Использовались трубчатые образцы диаметром 60 мм, изготовленные по двухосевой и трехосевой схемам плетения. Проведены испытания образцов на осевое растяжение и сжатие, а также на внутреннее и внешнее давление с компенсацией осевой силы. Таким образом определены характеристики жесткости и прочности материала плетеных структур в осевом и окружном направлении.

На базе полученных экспериментальных результатов проведена идентификация характеристик компонентов плетеных структур. Обсуждаются особенности использования предварительно построенных номограмм для определения жесткостных и прочностных характеристик лент или жгутов из кварцевых волокон и матрицы на основе $SiO_2$. Показано, что предпочтительными для анализа являются структуры с трехосевой схемой плетения [0°/±60°] и двухосевой схемой плетения [±60°], которые изучаются совместно.

Разработана расчетная модель для описания свойств проектируемых тонкостенных оболочек из радиопрозрачных материалов и проведены расчеты обтекателя в виде оболочки вращения. Показано, что свойства материала изменяются в зависимости от осевой координаты, причем изменением каждой из характеристик материала можно управлять, выбирая различные схемы плетения.




а) б) в)

Характерный вид разрушенных образцов при осевом растяжении (а) и внутреннем давлении (б) и расчетные

величины модуля упругости в осевом направлении для оболочки обтекателя (в): 1 – трехосевая схема плетения 64 или 122 жгутами с постоянной укрывистостью и исходным углом 40°, 2 – трехосевая схема плетения 64 жгутами с постоянным углом 60°, 3 – трехосевая схема плетения 122 жгутами с постоянным углом 40°

**********

## ПРИМЕНЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В ГОРЯЧЕЙ КОНСТРУКЦИИ ЛЕТАТЕЛЬНОГО АППАРАТА НА ПРИМЕРЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО МНОГОРАЗОВОГО КОСМИЧЕСКОГО АППАРАТА

**Смирнов И.С.**[1], **Семенов А.И.**[2]
[1]*АО «НПП «Проект-техника», Москва, Россия*
[2]*ООО «ИСОН», Москва, Россия*
***i.smirnov@pr-t.ru***

APPLICATION OF COMPOSITE MATERIALS IN AIRCRAFT CONSTRUCTION AT THE HOT EXAMPLE EXPERIMENTAL REUSABLE SPACE VEHICLE

Экспериментальный многоразовый космический аппарат (ЭМКА) сочетает в себе свойства космического аппарата при решении задач в космическом пространстве, разгонного блока при маневрировании в космосе и аэродинамического планера при маневрировании в атмосфере Земли и посадке.

Эти особенности, присущие ЭМКА, обуславливают напряженные режимы работы и накладывают специфические требования к конструкции и применяемым материалам.

В работе рассмотрены:

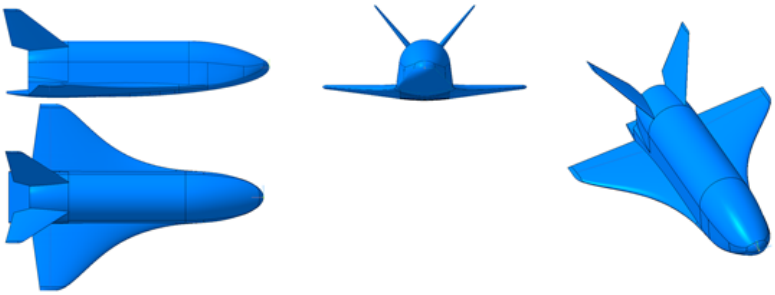
задачи, решаемые при применении многоразового аппарата на примере экспериментального многоразового космического аппарата;

условия работы конструкции летательного аппарата при выполнении цикла полетного задания с рассмотрением зон повышенной термической и силовой нагрузки при выведении в космос и входе в плотные слои атмосферы;

предложения по конструкции экспериментального многоразового космического аппарата, при применении различных термостойких материалов и оптимизация конструкторских решений для различных вариантов конструктивных решений аппаратов;

краткий обзор и анализ существующих и перспективных материалов к применению в конструкции экспериментального многоразового космического аппарата;

особенности и требования к производству при изготовлении конструкции экспериментального многоразового космического аппарата с различными конструктивными особенностями.



Experimental reusable spacecraft combines the properties of a spacecraft in outer space booster when maneuvering in space and aerodynamic airframe when maneuvering in the Earth's atmosphere and landing. These characteristics of Experimental reusable spacecraft, cause intense modes of operation and impose specific requirements for design and applied materials. Considered: tasks when applying a reusable spacecraft by the example of experimental reusable space vehicle; working conditions for the construction of an aircraft on a flight task with consideration of zones of increased heat and power load when displaying in space and re-entry; suggestions on the construction of experimental reusable space vehicle, applying various heat resistant materials and optimization design for various constructive solutions to plastic; a brief overview and analysis of existing and prospective materials for use in the construction of an experimental reusable space vehicle; features and requirements to production when manufacturing experimental reusable spacecraft with different design features.

На рисунке представлен внешний вид поверхностной модели ЭМКА.

**********

## РАЗРАБОТКА ЧЕРНОГО ГЛУБОКОМАТОВОГО ОПТИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ, СОДЕРЖАЩЕГО ЧАСТИЦЫ ZnO

**Страполова В.Н., Пучков Г.В., Токарь С.В.**
*Открытое акционерное общество «Композит», Королев, Россия*
*info@kompozit-mv.ru*

DEVELOPMENT OF BLACK DEEP-MATHEMATIC OPTICAL COATING CONTAINING ZnO PARTICLES

Strapolova V.N. Puchkov G.V., Tokar S.V.

A coating for blackening blends with high optical coefficients ($\alpha_s$ = 0.98 - 0.99, $\varepsilon$ = 0.96 - 0.97) and a low 1% brightness coefficient has been developed.

В настоящее время для чернения бленда оптических приборов эксплуатируемых на космических аппаратах, применяют покрытия с коэффициентом яркости 2,5 – 3,5 % [1]. Для снижения габаритных размеров бленд и паразитной засветки целесообразно использовать более чёрные матовые покрытия с коэффициентом яркости, составляющим не более 1 %. Однако для успешной эксплуатации бленды необходима гарантия сохранения свойств покрытия при эксплуатации прибора. Перспективным направлением улучшения оптических характеристик покрытий, является введение в их состав наночастиц в качестве функциональных добавок [2].

Разработана рецептура эмали, содержащая в своем составе в качестве функциональной добавки частицы ZnO размером 6,1±1,1 мкм, с диаметром стержня в «цветке» 560 ± 180 нм (частицы изготовлены на кафедре наноматериалов и нанотехнологии РХТУ имени Д.И. Менделеева) и технология нанесения оптического покрытия. Разработанная технология нанесения позволяет получить покрытие с характеристиками, приведенными в табл. 1.

Таблица 1. Характеристики покрытия

| Показатель | Параметры покрытия |
|---|---|
| 1. Цвет покрытия | черное |
| 2. Внешний вид покрытия | матовое, без посторонних включений |
| 3. Адгезия, баллы | 1 |
| 4. Коэффициент яркости, %, | 1 |
| 5. Коэффициент поглощения солнечного излучения, $\alpha_s$ | 0.98 – 0.99 |
| 6. Коэффициент теплового излучения, $\varepsilon$ | 0.96 – 0.97 |
| 7. Толщина покрытия, мкм | 70 – 80 |

Исследованы изменения служебных характеристик покрытия при проведении ускоренных климатических испытаний. Определено газовыделение покрытия. Исследована стойкость покрытия к раздельным факторам космического пространства (протонное, электронное, УФ-излучение, воздействие знакопеременных температур от минус 150 $^0$C до плюс 150 $^0$C).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. О.В. Филиппова, Р.В. Бессонов, Г.А. Аванесов Современные проблемы дистанционного зондирования Земли из космоса. 2014. Т. 11. № 2. С. 165-174

2. V.N. Strapolova, E.V. Yurtov, L.V. Kiseleva, A.G. Muradova, A Study of the Effect of Iron Oxide Nanoparticles on the Optical and Adhesive Properties of Thermostatic Solar Reflector and True Absorber Coatings. Theoretical Foundations of Chemical Engineering 2016. Vol.50. No.5 pp. 828-831

**********

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И РАСЧЕТНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КРИВОЛИНЕЙНЫХ ПОЛОСОК ИЗ УГЛЕПЛАСТИКА НА ОСНОВЕ ПЛЕТЕНЫХ ПРЕФОРМ В УСЛОВИЯХ ЧИСТОГО ИЗГИБА

**Таирова Л.П.[1], Смердов А.А. [1], Тимофеев И.А.[2]**
*[1]АО «Институт композитных технологий»*
*[2]ОАО «Композит», г. Королев Московской обл., Россия*
com-or@yandex.ru

EXPERIMENTAL AND CALCULATION STUDY OF CURVED CFRP STRIPS BASED ON BRAIDED PREFORMS UNDER IDEAL BENDING

Ludmila P. Tairova[1], Andrey .A. Smerdov[1], Ivan A. Timofeev [2]

The objective of the work is to study deformation features of braided multilayered strips with various fiber orientation within the layers under stresses and strains gradient over the thickness. Braided materials have larger fiber curvature, higher thickness scattering and higher nonunion binder distribution as compared to wound or lay-up composites. Despite scattering caused by objective reasons, experimental data adequately agree with calculations performed with approximate engineering hypothesis.

Использование технологии плетения открывает дополнительные возможности изготовления тонкостенных бесшовных оболочек различного назначения. Однако структура материала в таких оболочках заметно отличается от структур, получаемых при намотке или выкладке. В частности, в плетеных структурах в слое, изготавливаемом за один проход плетельной машины, между армирующими элементами, представляющими собой пучки (жгуты) волокон, как правило, имеются расстояния, равные ~1-3 мм. За один проход формируется слой переплетенных между собой сухих жгутов с направлениями укладки ±φ или 0/±φ относительно прямолинейной направляющей, причем продольные жгуты значительно менее искривлены и расплющены, чем жгуты с направлениями ±φ. Поскольку проходы сдвигаются друг относительно друга, то через 2-4 прохода образуется сплошной материал, но волокна в слоях этого материала оказываются больше искривлены и разбросы толщины материала больше, чем при намотке или выкладке. Пропитка связующим проводится после окончания плетения, поэтому степень однородности распределения связующего и пор по толщине материала меньше, чем при намотке и выкладке.

Все неоднородности материала должны особенно существенно проявляться при нагружении в условиях градиента напряжений и деформаций по толщине, поэтому для экспериментального исследования был выбран метод нагружения плетеных полосок чистым изгибом. Поскольку полоски вырезались вдоль прямолинейной образующей из оболочки, изготовленной плетением на оправке диаметром 270 мм, то поперечное сечение полосок было криволинейным. Размеры полосок в плане 50х200 мм, средняя толщина для разных полосок изменялась от 2,0 мм до 2,7 мм. Были испытаны полоски с номинальными направлениями укладки жгутов относительно прямолинейной образующей 0/±80° (8 проходов при плетении), 0/±45° (18 проходов), ±65° (13 проходов), ±45° (22 прохода). Реальные углы укладки винтовых слоев в отдельных зонах полосок отличались от номинальных на 2÷5° в большую сторону.

Методика испытаний. Для нагружения на чистый изгиб использовалось приспособление с двумя верхними и двумя нижними опорами в виде шлифованных цилиндров диаметром 25 мм, скрепленных с жесткими опорными балками и помещенных между платформами испытательной машины Instron-8801. Расстояние между центрами нижних опор было равно 90 мм или 120 мм, между центрами верхних опор - изменялось от 180 мм до 120 мм для разных нагружений. Опоры располагались симметрично относительно действующей сжимающей нагрузки P, разность расстояний между нижними и верхними опорами задавала величину изгибающего момента на участке между нижними опорами.

Для измерения деформаций использовались тензодатчики базой 5 мм, наклеенные вдоль прямолинейных образующих на выпуклой и вогнутой поверхности каждого образца вблизи центрального поперечного сечения. Для измерения максимального прогиба использовался индукционный измеритель перемещений с регистрирующим прибором «Микрон-2», чувствительность измерений – 1 мкм.

Нагрузка от опор к образцу передавалась через металлические подкладки, которые имели криволинейную поверхность, обращенную к образцу, и плоскую – к опоре. Верхняя и нижняя подкладки скреплялась между собой винтами с небольшим усилием, чтобы предотвратить смещение подкладок во время установки образца в приспособление. Часть образцов нагружалась выпуклой стороной вверх, часть – вниз.

Особенности расчетов Расчетные значения деформаций в местах расположения датчиков и значение максимального прогиба определялись при использовании следующих гипотез:

- полоска рассматривалась как стержень с криволинейным поперечным сечением, значения силовых факторов в котором соответствуют четырехточечному изгибу стержня с шарнирными опорами;
- момент инерции и центр тяжести поперечного сечения, ограниченного двумя дугами, вычислялся в соответствии с правилами, изложенными в [1];
- связь между напряжениями и деформациями линейна;
- материал образца однороден и средние значения характеристик упругости соответствуют определенным при растяжении полосок, вырезанных из тех же оболочек, что и исследуемые.

Результаты испытаний. Для каждого из пяти исследованных образцов проведено от 11 до 28 нагружений при различных расстояниях между опорами, при разных значениях максимальных нагрузок, при положении выпуклой стороны образцов вверх и вниз. Полученные данные показали:

- зависимости деформаций на поверхности образцов, измеренных с помощью тензодатчиков, от приложенной нагрузки имеют небольшие отклонения от линейности, зависящие от укладки волокон в образце и уровня приложенной нагрузки;
- зависимости максимальных прогибов от нагрузки, измеренных индукционным измерителем перемещений, в большинстве случаев близки к линейным;
- деформации и прогибы для большинства образцов мало зависят от положения выпуклой части образца относительно прикладываемой к образцу нагрузки (различия не превышают разбросов экспериментальных данных).

Для сравнения между собой результатов повторных нагружений одного и того же образца и результатов испытаний разных образцов проведена линейная аппроксимация зависимостей деформаций и прогибов от нагрузки и определены $\Delta P/\Delta\varepsilon$ и $\Delta w_{max}/\Delta P$. Обнаружено, что разбросы $\Delta P/\Delta\varepsilon$ и $\Delta w_{max}/\Delta P$ при повторных нагружениях одного и того же образца не превышают 10% от средних значений. Погрешности при определении этих величин связаны прежде всего с тем, что невозможно обеспечить плотное прилегание к образцу металлических подкладок под опоры из-за неровностей на поверхности образца, особенно – на выпуклой части. Во время переустановок образца возможны небольшие смещения подкладок, приводящие к различиям деформированного состояния образца.

Анализ результатов исследований. Сравнение экспериментальных и расчетных значений величин $\Delta P/\Delta\varepsilon$ и $\Delta w_{max}/\Delta P$ показало:

- различия расчетных и экспериментальных значений $\Delta P/\Delta\varepsilon$ и $\Delta w_{max}/\Delta P$ имеют тот же уровень, что и разбросы этих величин при повторных нагружениях образцов и не превышают 20%;
- расчетные и экспериментальные значения $\Delta P/\Delta\varepsilon$ значительно лучше совпадают для датчиков на вогнутой поверхности, т.к. неровности на вогнутой поверхности образцов незначительны по сравнению с неровностями на выпуклой поверхности; неровности же на выпуклой поверхности, во-первых, случайно изменяют расстояния от центров датчиков до центра изгиба сечения по сравнению с принятой в расчете средней толщиной образца, а во-вторых, приводят к увеличению фактической изгибной жесткости по сравнению с расчетной, вычисленной по средней толщине образца;
- различия между экспериментальными и расчетными значениями относительных прогибов $\Delta w_{max}/\Delta P$ имеют тот же порядок, что и $\Delta P/\Delta\varepsilon$;
- существенное влияние на различия расчета и эксперимента оказывают отклонения толщин образцов от принятого при расчете среднего значения – эти отклонения для некоторых образцов составляли 10-15%, что приводит к существенному увеличению реального момента инерции сечения по сравнению с расчетным.

В целом проведенные исследования показали, что даже весьма приближенные расчеты характера деформирования криволинейных полосок, изготовленных методом плетения, вполне удовлетворительно соответствуют полученным экспериментальным данным.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. В.И. Феодосьев. Сопротивление материалов.– М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана,2000.– 592 с.

**********

# POROUS GLASS FOR ECOLOGY

**Tsyganova T.A.[1], Antropova T.V.[1]**
[1]*Institute of Silicate Chemistry of Russian Academy of Sciences, Saint-Petersburg, Russia*
*Tsyganova2@yandex.ru*

The development of information, optical, laser, microanalytical, and other modern technologies stimulates the creation of materials with nanostructuring elements that provide their unique physicochemical properties. Porous glass (PG), being a product of chemical through etching of two-phase alkali-borosilicate glasses, has advantages when used as adsorbents and separation membranes, and are promising matrices for the creation of high-silica composite functional materials, including for solving environmental problems (water purification, radioactive waste, etc.).

Porous glass is a promising base material (in the form of matrices/substrates) for the production of functional and composite materials. Due to the unique complex of properties of porous glass, such as thermal, chemical, and microbiological resistance, providing the possibility of regeneration and sterilization; radiation resistance, unique optical properties (transparency or anomalous light scattering in the visible part of the spectrum, they find wide application in various fields of science and technology [1-4].

Porous glass is obtained as a result of chemical etching (leaching) of a two-phase glass with interpenetrating phases, the composition and structure of which are caused by liquid phase separation processes in glass-forming of alkali-borosilicate (ABS) systems [1]. PG has the multimodal porosity which is formed by particles of finely dispersed secondary silica, distributed in the liberated liquation channels (macropores) in the glassy skeleton of the high-silica glass phase [2].

Porous glasses are in many cases more effective sorbents than widespread organic and inorganic sorbents, such as silica gels, activated carbon, cellulose acetate, etc. The homogeneity of the structure, especially for PG with macropores (up to 2000 nm), expressed in a narrower distribution of pore volumes with respect to diameters in comparison with other adsorbents, ensures the completeness and depth of separation of mixtures. All these properties of PG open wide prospects for the use of this unique material in modern materials science

The scientific school of investigation of phase separation processes in glass-forming oxide ABS systems and the practical use of this phenomenon has been established at Institute of Silicate Chemistry of Russian Academy of Sciences. The new multicomponent glasses have been successfully synthesized for a long time by modifying the base ABS glasses with various additions of doping elements and oxides, such as, $Al_2O_3$, $P_2O_5$, $Fe_2O_3$, $K_2O$, PbO, F. The research is carried out both in the field of studying the laws of chemical behavior of such multicomponent glasses in aqueous acid-salt solutions and in the field of creating various composite materials based on porous glasses that are promising for use in modern technologies, including for solving environmental problems.

One of the aspects of PS application is the synthesis of semipermeable membranes for desalination of water, purification of sanitary water, regeneration of water from the products of human life in space, etc. Using the reverse osmosis method, which consists in pushing the solution through a porous membrane that passes molecules of the solvent (in our case water) and delays the molecules or ions of the solute (salt included in the sea water), it is quite cheap in terms of economy (as compared to the distillation method) of electricity to obtain fresh water in regions of the country that do not have sufficient drinking water resources. The initial glasses for the synthesis of porous membranes are the basic phase separated sodium borosilicate and sodium-aluminium borosilicate glasses.

For desalination, PG with a pore size of 2-4 nm is more preferable than organic membranes (acetate, cellulose, nylon, etc.) due to their chemical and thermal stability, which allows regeneration and sterilization of membranes without breaking their structure even under high pressure.

A unique set of properties allows the use of PG in biomedicine as carriers for immobilization of microorganisms. For example, to immobilize microorganisms, Cyran is used, which is the porous balls made of silicate glass with the size of granules of 2-3 mm and 60-300 microns pore [5]. Comparison of the size of some microorganisms with the structural characteristics of PG demonstrates the possibility of synthesis of porous membranes capable of purifying water from harmful human pathogens.

Recent works have shown prospects of synthesis of composites based on PG with polyoxometallate (POM) embedded in pore space [6, 7]. An important feature of POM is their biological activity. In biochemistry, POM is used as precipitators of proteins, alkaloids and purines. The introduction of POM into nanoporous silicate matrix with a high specific surface increases the catalytic properties of the final materials by increasing the number of active centers, allows to modify the silica skeleton and porous structure of the carrier. The introduction of POM into a high-silica porous matrix will solve the problem of POM resistance

to destruction in aqueous and organic solvents and opens the possibility of their application in medicine and industrial ecology as membranes for water purification from microorganisms.

Porous glass has long established itself as a reliable material for the disposal of radioactive waste. The method of immobilization of hazardous wastes consists in the sequential impregnation of PG with the appropriate solution and subsequent sintering to the closure of pores. The final product is covered with a protective layer of metal, glass or synthetic materials, and is resistant to high temperatures and chemical corrosion [1, 11].

The Institute of Silicate Chemistry RAS conducts a research aimed at the creation of new selective membranes on the basis of silicate porous glasses, which can be used as functional elements 1) microfluidic analytical systems with optical detection (fields of application: biology, genetic engineering, medicine, ecology, immuno - and biochemical rapid analysis, sensory analysis [8]; 2) fully dielectric fiber-optic temperature sensors intended for use in monitoring devices of high-power energy systems under the influence of external strong electric and magnetic fields [9]; 3) photochromic quartzoid materials with plasmon structures – quasi-metallic silver nanoparticles distributed in the dielectric PG matrix (applications: optics, sensor, ecology) [10]; 4) compact nanoporous containers for disposal of liquid radioactive waste [11].

The given examples of the use of high-silica porous glasses do not reflect the whole spectrum of their possible application for solving environmental problems.

*The work is carried out under the Program for Basic Research of the State Academies of Science (theme No. 0097-2015-0021).*

REFERENCES.

1. Двухфазные стекла структура, свойства, применение. Под ред. Б.Г. Варшала. Л.: Наука. 1991. 276 с.

2. V.A. Kreisberg, T.V. Antropova. Changing the relation between micro-and mesoporosity in porous glasses: The effect of different factors // Microporous and Mesoporous Materials. 2014. Vol. 190, № 1. P. 128–138.

3. D. Enke, F. Janowski, W. Schwieger. Porous glasses in the 21st century- a short review // Microporous and Mesoporous Materials. 2003. Vol. 60, № 1. P. 19 – 30.

4. Антропова Т.В. Технология пористых стекол и перспективы их применения для биохимического анализа / В кн.: Исследование, технология и использование нано-пористых носителей лекарств в медицине. Под ред. В.Я. Шевченко. СПб: Химиздат, 2015. С. 285–313.

5. Е. В. Крякунова, А. В. Канарский. Иммобилизация микроорганизмов и ферментов // Вестник Казанского технологического университета. 2012, вып. № 17. С. 189-191.

6. Баянов В.А, Шевченко Д.С., Романов Р.В., Рахимова О.В. Биокаталитические свойства оксометаллатов на примере серебряной соли германомолибдата // Актуальные проблемы биохимии и бионанотехнологии. V Международная научная Интернет-конференция (Казань, 18-19 ноября 2014 года). Сборник трудов, сост. Синяев Д. Н. - Казань: ИП Синяев Д. Н., 2014.- 138 с. С. 31-35.

7. Цыганова Т.А., Баянов В.А., Шевченко Д.С., Рахимова О.В. Взаимодействие пористых стекол с молибдатом аммония в кислой среде // Физика и химия стекла. 2016. Т. 42, № 4. С. 581-584.

8. Н.А. Есикова, А.А. Евстрапов, А.Л Буляница, Т.В. Антропова. Исследование особенностей изменения сигнала флуоресценции сенсорного элемента на основе пористого стекла от концентрации меченого инсулина // Физика и химия стекла. 2015. Т. 41, № 1. С. 122–126.

9. Патент RU 2527308. Волоконно-оптический измеритель температуры / Гавричев В.Д., Дмитриев А.Л., Никущенко Е.М., Котова Е.И., Антропова Т.В., Анфимова И.Н.; заявители и патентообладатели НИУИТМО и ИХС РАН; заявл. 27.12.2012; опубл. 27.08.2014, Бюл. № 24. 7 с.

10. T. Antropova, M. Girsova, I. Anfimova, I. Drozdova, I. Polyakova, N. Vedishcheva. Structure and spectral properties of the photochromic quartz-like glasses activated by silver halides // Journal of Non-Crystalline Solids. 2014. Vol. 401, P. 139–141.

11. Т.А.Цыганова, С.В.Столяр Вязкость кварцоидных стекол, содержащих катионы цезия // Физика и химия стекла 2016. Т. 42, № 3. С.450-452.

**********

# РАЗРАБОТКА ТЕРМОСТОЙКОГО РАДИОПРОЗРАЧНОГО АНТИСТАТИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ

**Ващенков И. С., Григоревский А. В., Киселева Л. В., Елизарова Ю. А.**
*Открытое акционерное общество «Композит»,*
*Королев, Московская область, Российская Федерация*
*reservedsmolensk1@gmail.com*

DEVELOPMENT OF HEAT-RESISTANT RADIOTRANSPARENT ANTISTATIC COATING

A paint coat based on inorganic medium and heat-resistant pigments was developed and studied. The coat withstands the temperatures up to 1750 ºC during 300 sec without damage, it provides emittance of product surface no less than 0.8, adhesion of 2 units according to GOST 15140, specific volume resistance no more than $1\times10^5$ Ohm × m. Radiotransparency of the coating is ensured because dielectric property variations are no more than ± 20 %.

Развитие ракетно-космической, авиационной и оборонной промышленности тесно связано с решением задачи создания новых лакокрасочных покрытий для обеспечения стабильной работы изделий в экстремальных условиях. Так, покрытия, применяемые в авиационной технике, должны быть устойчивы к действию радиации и агрессивных жидкостей (смазочные материалы, жидкое топливо), а также к механическому, эрозионному и атмосферному воздействию [1]. Для покрытий, применяемых в ракетно-космической технике, установлены требования по устойчивости к радиационному и УФ-излучению, воздействию высоких и знакопеременных температур.

В связи с этим рассмотрена проблема создания лакокрасочных покрытий со специальными свойствами, стойких к воздействию высоких температур.

Специальные термостойкие покрытия – лакокрасочные покрытия, способные сохранять свои протекторные и эксплуатационные свойства при повышенных температурах. Они необходимы для защиты поверхностей изделий и объектов, подвергающихся воздействию высоких температур: летательные аппараты, космические корабли, электротехническая и радиоэлектронная аппаратура [2]. Также они должны придавать окрашиваемой поверхности изделий специальные свойства: антистатические (уменьшение электризации поверхности изделий), оптические (поддержание теплового режима изделия за счет установление теплового баланса между величинами поглощаемой, отражаемой и излучаемой ими тепловой энергии) и радиотехнические (способность пропускать радиоволны в определенных диапазонах частот с малыми потерями) характеристики.

Эксплуатационные и защитные свойства лакокрасочных покрытий напрямую зависят от состава, рецептуры, технологии изготовления и нанесения эмалей, из которых они изготовлены. При разработке эмалей для лакокрасочного покрытия со специальными свойствами использовались неорганическое (силикатное) связующее и термостойкие пигменты и наполнители (оксиды тугоплавких металлов). Проведена отработка состава и соотношения исходных компонентов для создания оптимальной рецептуры эмали. Разработана технология изготовления и нанесения эмали с получением покрытий. Изготовление эмали проводилось методом диспергирования твердых частиц пигментов и наполнителей в растворе связующего. При диспергировании достигаются нужные размер и форма частиц пигментов, распределение их по размерам, степень агрегации и плотность упаковки [3]. Нанесение эмали проводилось методом пневматического распыления. При окраске распылением эмаль диспергируется на мелкие капли, которые под воздействием внешних сил переносятся от распыляющего устройства (краскораспылитель) к окрашиваемой поверхности и закрепляются на ней. Этот метод является одним из самых распространенных благодаря тонкодисперсному распределению эмали по поверхности, как следствие, получению высокого качества покрытий, хорошему смачиванию окрашиваемой поверхности и возможности нанесения почти всех видов эмалей.

Для исследования характеристик разработанных покрытий проведены испытания по оценке адгезии по ГОСТ 15140, оптических характеристик (степень черноты, коэффициент поглощения солнечного излучения) по ОСТ 92-0909, электрофизической характеристики (удельное объемное электрическое сопротивление) по РД 134-0128, радиотехнической характеристики (диэлектрической проницаемость) по ГОСТ 22372 и термостойкости по ГОСТ 9.406.

Испытания показали, что разработанное лакокрасочное покрытие выдерживает без разрушения воздействие температуры до 1750 ºС в течение 300 с и обеспечивает поверхности изделий специальные свойства: степень черноты не менее 0.8, коэффициент поглощения солнечного излучения не менее 0.7, адгезию 2 балла, удельное объемное электрическое сопротивление не более $1\cdot10^5$ Ом·м, изменение диэлектрической проницаемости не более ± 20 %.

В ходе проведенных исследований разработано и испытано термостойкое радиопрозрачное антистатическое покрытие, предназначенное для окрашивания поверхности изделий из неметаллических материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1 *Чеботаревский В.В., Кондрашов Э.К. Технология лакокрасочных покрытий в машиностроении. – М.: Машиностроение, 1978, 25 с, 192 с.*

2 *Яковлев А. Д., Яковлев С. А. Лакокрасочные покрытия функционального назначения. СПб.: Изд-во ХИМИЗДАТ, 2016, 11 с.*

3 *Ермилов П.И. Диспергирование пигментов (физико-химические основы). Издательство: Химия, Москва, 1971, 193 с.*

**********

## ОТЕЧЕСТВЕННЫЕ ОДНОКОМПОНЕНТНЫЕ КЛЕИ-КОМПАУНДЫ СЕРИИ UNDERFILL

**Вялов А.И., Степанов А.А.**

*Открытое Акционерное Общество «Композит», Королев, Московская область, Россия info@kopozit-mv.ru*, vyalov777@mail.ru

## THE RUSSIAN ONE-COMPONENT COMPOUNDS UNDERFILL SERIES

Vyalov A.I., Stepanov A.A.

Abstract: The Russian one-component compounds underfill series are shown. The compounds are used for filling and sealing gaps between Flip-Chip, CSP, BGA or micro-BGA component package and printed circuit board due to its capillarity effect for increasing of mechanical strength of joints, shock and moisture protection.

Keywords: adhesive, underfill, printed circuit board, latent hardener, filler, shear strength, coefficient of thermal conductivity, capillarity effect, electronic component package.

Аннотация: представлены отечественные однокомпонентные клеи серии underfill для заполнения и герметизации пространства между корпусом компонентов Flip-Chip, CSP, BGA, micro-BGA и поверхностью печатной платы (ПП) за счет капиллярного эффекта с целью повышения механической прочности соединения, защиты от вибрационных нагрузок и проникновения влаги.

Ключевые слова: клей, Underfill, печатная плата, латентный отвердитель, наполнитель, *прочность при сдвиге, коэффициент теплопроводности, капиллярный эффект, корпус ЭРИ.*

В настоящее время одним из наиболее эффективных способов повышения механической прочности паяных соединений шариковых выводов при производстве современной электронной техники является капсулирование или Underfill (UF)-процесс, т.е. создание монолитной структуры для системы «микросхема - шарики припоя - контактные площадки - печатная плата (ПП)» путем заливки в пространство между микросхемой и платой клея-компаунда с высокой капиллярностью. Заливка компаундом позволяет повысить надежность радиоэлектронных устройств за счет реализации следующих факторов [1,2]:

- нивелирование механических напряжений из-за различий в значениях коэффициентов теплового расширения подложки печатных плат (ПП), паяных соединений кристалла/корпуса компонента;
- повышение механической прочности паяных соединений благодаря защите от вибрационных нагрузок и от проникновения влаги под корпуса компонентов.

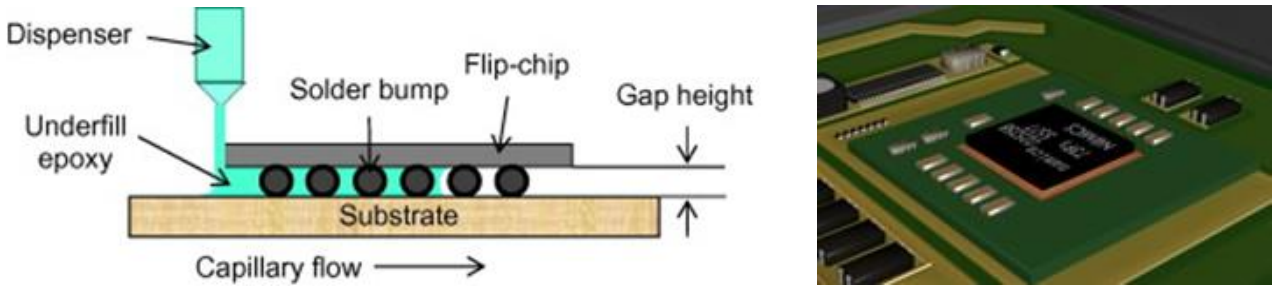


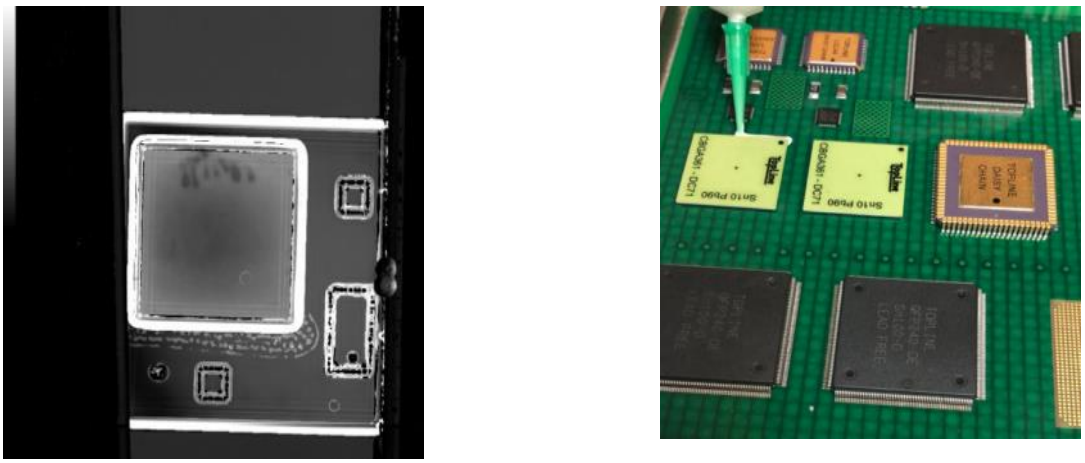

Рис 1. Схема заполнения пространства компаундом между микросхемой и ПП.

Отечественных однокомпонентных герметизирующих клеев-компаундов, аналогичных материалам серии Underfill (Канада, США, Япония), не имеется из-за отсутствия отечественных латентных отвердителей с малым временем отверждения. Поэтому для получения данных электроизоляционных компаундов в ОАО «Композит» были разработаны латентные отвердители на основе кислот Льюиса с различными азотосодержащими соединениями, позволяющие проводить отверждение композиций при температурах от 90 °С в течение 15-30 мин. На основе модифицированных эпоксидных смол, полученных латентных отвердителей и теплопроводящих наполнителей были разработаны однокомпонентные клеи-компаунды марки ОТЗК с высокой заполняющей способностью и хорошим растеканием (табл.1).

Таблица 1 – Характеристики клея-компаунда ОТЗК

| Показатели | ОТЗК | ОТЗК-1 | ОТЗК-2 |
|---|---|---|---|
| Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К) | 1,0 | 0,15 | 0,9 |
| Предел прочности при сдвиге (АМг6-АМг6), МПа | 5,0 | 7,0 | 8,0 |
| Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·м | $2{,}0\cdot10^{13}$ | $5{,}0\cdot10^{11}$ | $4{,}4\cdot10^{12}$ |
| Удельное поверхностное электрическое сопротивление, Ом | $1{,}0\cdot10^{14}$ | $6{,}0\cdot10^{12}$ | $6{,}5\cdot10^{14}$ |
| Тангенс угла диэлектрических потерь | 0,003 | – | 0,010 |
| Диэлектрическая проницаемость при частоте $10^6$ Гц | 3,50 | – | 1,55 |
| Режим отверждения | 2 ч 120 °С | 30 мин 100 °С | 1 ч 150 °С |
| Интервал рабочих температур | -60…+200 °С | | |

Клеи успешно опробованы в НПК «Микросборка» для заполнения и герметизации пространства между ПП и кремниевым кристаллом, в ПАО «РКК «Энергия» для приклеивания микросхем к ПП и в АО «ИСС» для заполнения пространства под элементами ЭРИ на ПП (рис. 2).



а) б)

Рис 2. Опробование клея-компаунда ОТЗК в производственных условиях: а) заполнение пространства между ПП и кремниевым кристаллом; б) заполнение пространства под корпусом BGA - компонента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Гераничев В.Н. Повышение надежности паяльных соединений в условиях термомеханического воздействия путем капсулирования матрицы шариковых выводов BGA корпусов // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2009. № 1. С.61-67.

2. Смирнов А.М. Материалы Underfill. Эпизод II. Особенности нанесения // Поверхностный монтаж. 2009. № 1. С.24-26.

**********

# ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА МИКРОСТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СВЕРХПРОВОДНИКОВ НА ОСНОВЕ ДИБОРИДА МАГНИЯ

**Абдюханов И. М.[1], Цаплева А. С.[1], Зубок Е. А.[1], Алексеев М. В.[1], Потанин А. Ю.[2]**
[1] *АО «ВНИИНМ», Москва, Россия*
[2] *НИТУ МИСиС, Москва, Россия*
ASTsapleva@bochvar.ru

INFLUENCE OF THERMAL PROCESSING ON MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES OF $MgB_2$ SUPERCONDUCTORS

Сверхпроводники на основе диборида магния обладают рядом преимуществ по сравнению с традиционными сверхпроводниками, такими как: относительная простота синтеза сверхпроводящего соединения, небольшой вес готовых изделий, возможность изготовления композиционных сверхпроводников в виде проволоки и лент, отсутствие анизотропии сверхпроводящих свойства. Сверхпроводники на основе $MgB_2$ предполагается использовать для создания подземных линий электропередач и ветрогенераторов, а также для космической техники [1, 2].

Основным способом получения этих сверхпроводников является метод «порошок в трубе»[3]. Его суть состоит в заполнении металлической оболочки или смесью порошков магния и бора (in-situ), или порошком диборида магния (ex-situ), и затем волочении полученной заготовки до провода необходимого диаметра. В случае необходимости изготовления многоволоконного провода, полученная заготовка деформируется до полуфабриката требуемого размера и осуществляется сборка составной заготовки, которая затем деформируется до провода нужного размера [4].

При изготовлении провода важным аспектом является выбор оптимального режима финальной термообработки. В случае проводов, полученных по методу in-situ, такая операция необходима для формирования сверхпроводящего соединения. В проводниках, полученных по методу ex-situ, термообработка проводится для спекания частиц сверхпроводящего соединения и, как следствие, уменьшения эффекта слабых связей между ними и увеличению плотности критического тока.

В работе представлены результаты исследования сверхпроводников на основе диборида магния диаметром 1 мм, изготовленных методами in–situ и ex-situ. Проведена серия отжигов образцов in-situ проводников при температурах от 650 до 700 °C и времени выдержки от 15 до 60 мин для формирования в них сверхпроводящей фазы. Образцы ex-situ проводников были термообработаны при температурах от 750 до 900 °C в течение 1 ч. После отжига образцов исследована микроструктура порошковой сердцевины методами сканирующей электронной микроскопии и измерены их критическая температура и критический ток.

Микроструктура проводников двух типов различна. Показано, что порошковая сердцевина in-situ проводников характеризуется наличием большого количества пор и участками плотного единого сверхпроводящего соединения. В ex-situ проводниках пористость отсутствует, микроструктура характеризуется большим количеством частиц нанометрического размера, объединенных в конгломераты.

Установлено, что проводники, полученные разными методами, имеют одинаковую критическую температуру 36.4 К после различных режимов отжига: 650 °C, 1ч в случае проводников, полученных методом in - situ, 900 °C, 1ч для ex-situ проводников.

На основе полученных данных сформулированы рекомендации к выбору режимов термообработки сверхпроводников обоих типов и разработаны оптимальные режимы отжигов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. R. Musenich, V. Calvelli, S. Farinon et al //Journal of Physics: Conference Series, T. 507, 2014
2. A. Ballarino, R. Flükiger// Journal of Physics: Conf. Series **871,** 2017, 012098
3. T. Machi, S. Shimura, N. Koshizuka, et al. // Physica C 392–396, 2003, 1039–1042
4. B.A. Glowacki, M. Majoros // Physica C 372–376, 2002, 1235–1240

**********

**КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ $Si_3N_4$/SiC С ДОБАВКОЙ АЛЮМИНАТОВ КАЛЬЦИЯ**

**Лысенков А.С.[1], Ким К.А.[1], Титов Д.Д.[1], Фролова М.Г.[1], Каргин Ю.Ф.[1], Перевислов С.Н.[2], Томкович М.В.[3], Мельникова И.С.[4]**

*[1]Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия*
*[2]Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия*
*[3]Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе РАН), Санкт-Петербург, Россия*
*[4]Государственный научно-исследовательский институт гражданской авиации, Москва, Россия*

COMPOSITE MATERIAL $Si_3N_4$/SiC WITH CALCIUM ALUMINATE ADDITIVE

Lysenkov A.S.[1], Kim K.A.[1], Titov D.D.[1], Frolova M.G.[1], Kargin Yu.F.[1], Perevislov S.N.[2], Tomkovich M.V.[3], Melnikova I.S.[4]

The aim of this work was to obtain $Si_3N_4$/SiC composites, where silicon nitride served as the matrix, and the silicon carbide content varied from 3 to 50 % by weight. To reduce the sintering temperature (hot pressing) of the ceramic, a sintering additive of calcium aluminate eutectic. The charge was prepared as follows. The silicon nitride powder was mixed with 10 wt. % sintering calcium aluminate. Then the charge was added over 100 % of silicon carbide in an amount of 3, 5, 7, 10, 15, 20 and 50 % by weight in a planetary mill. Ceramic materials were obtained by hot pressing at a temperature of 1650°C, a pressure of 30 MPa, for 60 minutes in an atmosphere of $N_2$. The highest properties were achieved on the material with 10% wt. SiC: density of 3.16 g/cm$^3$, bending strength 650 MPa, microhardness 22 GPa.

Керамика на основе нитрида и карбида кремния характеризуется высокими механическими, термомеханическими, трибологическими свойствами, а именно высокой твердостью, износостойкостью, теплопроводностью, жаростойкостью и низкими плотностью и КТР. Кроме того, они сохраняет уровень физико-механических свойств до высоких температур (≥ 1500°C), благодаря чему эти материалы представляют большой интерес для различных областей инженерного применения [1, 2]. Наиболее ценные свойства карбида и нитрида кремния связаны с тем, что в этих материалах доминирует ковалентный тип связи, также материалы характеризуются низким коэффициентам самодиффузии, что приводит к плохой спекаемости керамики на их основе. Для хорошего уплотнения материалов на основе нитрида и карбида кремния используют спекающие добавки [3-5]. Также существует большая группа композитов с матрицей $Si_3N_4$ или SiC и включениями второй фазы, которые улучшают свойства: твердость, теплопроводность, прочность на изгиб и вязкость разрушения [6-8]. В качестве добавок, в основном используют оксиды, такие как смесь оксида алюминия и оксида иттрия в соотношении 3:2, соответствующем составу с самой низкой температурой эвтектического плавления (1826°C) в системе $Y_2O_3$–$Al_2O_3$ [9-13], что позволяет спекать в высокотемпературной печи материалы на основе SiC с небольшим перегревом оксидов, для повышения их текучести, при температуре 1930°C.

Целью данной работы являлось получение композиционных материалов $Si_3N_4$/SiC, где в качестве матрицы выступал нитрид кремния, а содержание карбида кремния варьировалось от 3 до 50 % мас.

Для снижения температуры спекания (горячего прессования) керамики использовали спекающую добавку алюминатов кальция эвтектического состава с температурой плавления 1600°C [14].

В качестве исходного компонента использовали коммерчески доступный порошок нитрида кремния (ООО «Плазмотерм»), промышленный порошок карбида кремния – производства ООО «Волжский абразивный завод».

Спекающую добавку получали методом твердофазового синтеза из рассчитанных по соотношению исходных реактивов $Al(OH)_3$ (марка ХЧ) и $CaCO_3$ (марка ХЧ).

Шихту готовили следующим образом. Смешивали порошок нитрида кремния с 10 мас. % спекающей добавки алюмината кальция. Затем в шихту добавляли сверх 100 % карбид кремния в количестве 3, 5, 7, 10, 15, 20 и 50 % мас. Порошки смешивали в планетарной мельнице в среде изопропилового спирта в течение 30 мин, затем высушивали и гранулировали. Из полученной шихты методом полусухого прессования формовали образцы в виде дисков диаметром 25 мм. Керамические материалы получали методом горячего прессования при температуре 1650 °C, давлении 30 МПа, в течении 60 мин в атмосфере $N_2$.

Наивысшие свойства достигнуты на материале с 10 % мас. SiC: плотность 3,16 г/см$^3$, прочность при изгибе 650 МПа, микротвердость 22 ГПа.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 18-33-00383.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. *Шевченко В. Я., Баринов С. М.* Техническая керамика // М. Металлургия, 1986. 277 с.

2. Огнеупоры и их применение // Под ред. Я. Инамуры. Перевод с яп. А.А. Тихонова. М. Металлургия. 1984. 446 с.

3. *Peter Tatarko, Monika Kašiarová, JánDusza, Pavol Šajgalík*. Influence of rare-earth oxide additives on the oxidation resistance of $Si_3N_4$–SiC nanocomposites // *J. Eur. Cer. Soc.* 2013. *V. 33. № 12*. P. 2259-2268.

4. *Perevislov S.N. Nesmelov D.D.* Properties of SiC and $Si_3N_4$ based composite ceramic with nanosize component // Glass and Ceramics. 2016. V. 73. № 7–8. P. 249–252.

5. *Perevislov S.N. Mechanism of liquid-phase sintering of silicon carbide and nitride with oxide activating additives // Glass and Ceramics.* 2013. V. 70. *№ 7–8.* P. 265–268.

6. H. Endo, M. Ueki, H. Kubo, "Microstructure and mechanical properties of SiC-TiC composites", J. Mater. Sci. 1991. V. 26. P. 3769–3774.

7. *Kyeong-Sik C., Young-Wook K., Heon-Jin C., June-Gunn L.* SiC-TiC and SiC-$TiB_2$ composites densified by liquid-phase sintering // J. Mater. Sci. 1996. V. 31. P. 6223–6228.

8. *Kornaus K., Grabowski G., Raczka M., Zientara D., Gubernat A.* Mechanical properties of hot-pressed SiC-TiC composites // Proc. and App. of Cer. 2017. V. 11. № 4. P. 329–336ю

9. *Perevislov S.N., Lysenkov A.S., Titov D.D., Tomkovich M.V.* Hot-pressed ceramic SiC–YAG materials // Inorganic Materials. 2017. V. 53. № 2. P. 220–225.

10. *Santos C., Ribeiro S., Strecker K., Suzuki P.A., Kycia S., Silva C.R.M*. Crystallographic characterization of silicon nitride ceramics sintered with Y2O3–Al2O3 or E2O3–Al2O3 additions // *Ceram. Int*. 2009

*V. 35. № 1*. P. 289-293.

11. *Kim J-S., Schubert H., Petzow G*. Sintering of $Si_3N_4$ with $Y_2O_3$ and $Al_2O_3$ added by coprecipitation // *J. Eur. Cer. Soc.* 1989. *V. 5, № 5*. P. 311-319.

12. *Samanta A.K., Dhargupta K.K., De A.K, Ghatak. S*. SiC–YAG sintered composites from hydroxy hydrogel powder precursors // *Ceram. Int.* 2000. *V. 26. № 8*. P. 831-838.

13. *Candelario V. M., Nieto M.I., Guiberteau F., Moreno R., Ortiz A.L.* Aqueous colloidal processing of SiC with $Y_3Al_5O_{12}$ liquid-phase sintering additives *// J. Eur. Cer. Soc.* 2013. *V. 33. № 10*. P. 1685-1694.

14. *Каргин Ю.Ф., Лысенков А.С., Ивичева С.Н., Захаров А.И., Попова Н.А., Солнцев К.А.* МИКРОСТРУКТУРА И СВОЙСТВА КЕРАМИКИ ИЗ НИТРИДА КРЕМНИЯ С ДОБАВКАМИ АЛЮМИНАТОВ КАЛЬЦИЯ // Неорган. материалы. 2010. Т. 46. № 7. С. 892-896.

**********

## ФОРМИРОВАНИЕ МНОГСЛОЙНОЙ МАТРИЦЫ SIC/B4C КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, МЕТОДОМ CVI

**Бодян А.Г.**

*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»*

sany193@gmail.com

FORMATION OF MULTILAYER MATRIX OF SIC / B4C COMPOSITE MATERIALS, BY METHOD OF CVI

Углерод керамические композиционные материалы (УККМ) с матрицей на основе карбида кремния (SiC) обладают рядом уникальных свойств: низкая плотность, высокая удельная прочность, окислительная стойкость, высокий модуль упругости, жаростойкость и жаропрочность. Жаростойкость композиционным материалам с матрицей SiC придает защитный слой оксида кремния ($SiO_2$) образующийся при окислении матрицы SiC. Образование тонкого вязкого оксидного слоя при окислении матрицы позволяет так же добиться эффекта самозалечивания матричных трещин и пор, в процессе окисления.

Эффект самозалечивания для матрицы SiC проявляется при относительно высоких температурах, выше 1000°C [1]. При испытаниях УККМ с карбидокремниевой матрицей при температурах ниже 1000°C наблюдается ухудшение всех параметров материала, связанное с окислением углеродных нитей, окислительной средой, проникающей вглубь материала через матричные трещины. Выгорание углеродных армирующих нитей хорошо заметно уже при температуре 400°C. На сегодняшний день стоит актуальная задача по снижению температуры, эффекта самозалечивания в КМ с матрицей SiC, что сделает возможным, использование данных материалов в авиационных газотурбинных двигателях [2].

Одним из способов снижения температуры эффекта самозалечивания матриц на основе SiC, является введение в состав матрицы, атомов бора. Материалы на основе Si-B-C характерны сниженной температурой оксидообразования, по сравнению с чистым SiC. При окислении Si-B-C матрицы образуется боросиликатное стекло, служащее защитным жаростойким покрытием. Температура размягчения боросиликатного стекла ниже температуры размягчения $SiO_2$, это обуславливает меньшую вязкость боросиликатного стекла по сравнению с $SiO_2$ при одной и той же температуре. Вышеперечисленные свойства материала на основе Si-B-C позволяют снизить температуру эффекта самозалечивания трещин до значения порядка 700°C [3-5].

В работе планируется исследование процессов осаждения многослойной матрицы, $SiC/B_4C$, композиционных материалов методом CVI, изучение прочностных характеристик полученных материалов, а так же жаростойкости и жаропрочности. В качестве прекурсоров планируется использованы газы: $BCl_3$, $CH_3SiCl_3$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. M. Hui, C. Ting, Z. Ding, C. Laifei, Oxidation degradation and mechanical reduction on C/SiC composites with artificial notch defects, Ceramics International 2018

2. R. Naslain, Design, preparation and properties of non-oxide CMCs for application in engines and nuclear reactors: an overview, Composites Science and Technology 64 (2004) 155–170

3. G. Quangui, S. Jinren, L. Lang, and Z. Bijiang, Factors influencing oxidation resistance of B4C/C composites with self-healing properties., Carbon Vol. 36, No. 11, pp. 1597–1601, 1998

4. J.P. Viricelle, P. Goursat, D. Bahloul-Horler, Oxidation behavior of a multy-layered ceramic-matrix, Composites science and technology 2001

5. F. Rebillat Advances in self- healing ceramic matrix composites, Woodhead Publishing Limited, 2014

**********

## TRIBOLOGICAL PERFORMANCE OF LOW FRICTION NANOCOMPOSITE COATINGS IN WIDE TEMPERATURE RANGE

**Bondarev A. V., Kiryukhantsev-Korneev Ph. V., Levashov E. A., Shtansky D. V.**

*National University of Science and Technology "MISIS", Leninsky prospect 4, Moscow, 119991, Russia*

*bondarev@misis.ru*

In the majority of cases, friction pairs and mechanisms are lubricated with various oils and other liquids. At the same time, the application possibilities of liquid lubricants under severe conditions (vacuum, low and high temperatures, radiation, aggressive environments, etc.) are very limited. In addition, in frames of contemporary eco-friendly and safe technologies trends the problem of utilization of oil-based lubricants can be partially solved by their substitution on solid lubricants. One of the major challenges facing lubricant related research is the development of materials capable of maintaining both low coefficient of friction (CoF) and low wear rate in a wide temperature range. Nanocomposite coatings can combine advantages of hard and self lubricating phases and therefore are good candidates for various tribological applications. Design of new deposition methods and compositions of hard self-lubricating nanocomposite coatings is of great fundamental and applied importance for fields of industry. An effective way to improve the tribological properties of coatings is a fabrication of nanocomposite structure consisting of hard and one or several solid lubricant phases which provide low friction in different temperature ranges. Hard phase based on carbides, nitrides and silicides of transition metals possess high mechanical properties and could be easily deposited using PVD technique. Metallic Ag, as a lubricating element, was in the main focus. Ag-doped coatings were shown to provide a self-lubricating effect both at room and high temperatures, as well as in vacuum.

The main disadvantage of hard tribological coatings, which are widely used to improve the wear resistance and lifetime of tools and parts of mechanisms, is their relatively high values of CoF. Nanocomposite coatings can combine advantages of hard and self lubricating phases and therefore are good candidates for various tribological applications at room and elevated temperatures. In the present study, metallic Ag and Ag-consisted phases were considered as solid lubricants. Various multicomponent nanocomposite materials were studied: MoCN-Ag [1,2] and VCN-Ag [3], as well as TiNbCN-(Ag) [4] and Ta-Si-C-N-Ag coatings. In case of VCN-Ag and MoCN-Ag coatings it was supposed silver play a role of active component which reacts with hard matrix components at elevated temperatures and forms lubricious phases. Contrariwise in case of TiNbCN-Ag and Ta-Si-C-N-Ag coatings silver phase does not interact with hard matrix and provide lubrication and self-healing ability in metallic state. It was shown that a significant

reduction of CoF values can be achieved either by the formation of lubricious $V_2O_5$, $MoO_3$, $Ag_xMo_yO$ $Ag_xV_yO$ phases during high-temperature tribological tests. Melting of silver molybdates and vanadates was triboactivated at high temperatures that promoted CoF 0.18 at 700 °C. In case of TiNbCN-Ag coatings it was shown that a relatively high amount of Ag (15 at.%) is required to provide enhanced tribological behavior in the temperature range of 25-700 °C. Also TiNbCN-Ag coatings also provided an active oxidation protection and self-healing functionality due to the segregation of Ag metallic particles at the sites of coating's cracking or oxidation. The Ta-Si-C-N-Ag demonstrated extremely high oxidation resistance and wear resistance at high temperatures.

*The authors gratefully acknowledge the financial support from the Russian Scientific Foundation (Agreement No. 14-19-00273-П).*

REFERENCES:

1. D.V. Shtansky, A.V. Bondarev, P.V. Kiryukhantsev-Korneev, T.C. Rojas, V. Godinho, A. Fernández. Structure and tribological properties of MoCN-Ag coatings in the
temperature range of 25–700 °C // Appl. Surf. Sci. – 2013. – Vol. 273. – P. 408 – 414.

2. A.V. Bondarev, P.V. Kiryukhantsev-Korneev, D.A. Sidorenko, D.V. Shtansky, A new insight into hard low friction MoCN–Ag coatings intended for applications in wide temperature range // Mater. Des. – 2016. – Vol. 93. – P. 63 – 72.

3. A.V. Bondarev, M. Golizadeh, N.V. Shvyndina, I.V. Shchetinin, D.V. Shtansky Microstructure, mechanical, and tribological properties of Ag-free and Ag-doped VCN coatings // Surf. Coat. Technol. – 2017. – Vol. 331. – P. 77 – 84.

4. A.V. Bondarev, P.V. Kiryukhantsev-Korneev, E.A. Levashov, D.V. Shtansky, Tribological behavior and self-healing functionality of TiNbCN-Ag coatings in wide temperature range // Appl. Surf. Sci. – 2017. – Vol. 396. – P. 110 – 120.

**********

## «ВАРИАНТЫ ИЗГОТОВЛЕНИЯ АСИММЕТРИЧНЫХ СОПЛОВЫХ НАСАДКОВ ИЗ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ»

**Волков А.А., Прокопенко А.В., Тимофеев И.А.**

*Открытое акционерное общество «Композит», Королев, Московская область, Россия.*

*alex.volkov.1990@yandex.ru*

MANUFACTURING VARIANTS OF ASYMMETRIC NOZZLE EXTENTION OF HIGH-TEMPERATURE COMPOSITE MATERIALS

Успешные испытания сопловых насадков из высокотемпературных окислительностойких композиционных материалов привели к увеличению опытно-конструкторских работ, направленных на повышение применяемости данных материалов в конструкциях ракетно-космической техники.

В данной работе представлен мировой опыт изготовления асимметричных сопловых насадков методами контактного формования и намотки. ОАО «Композит» впервые рассматривает вариант изготовления экспериментального асимметричного насадка методом контурного плетения.

**********

## МОЛЕКУЛЯРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТЕРМОПЛАСТИЧНОГО КРИСТАЛЛИЗУЮЩЕГОСЯ ПОЛИИМИДА BPDA-P3 В ПРИСУТСТВИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ

**Добровский А.Ю.[1], Назарычев В.М.[2], Ларин С.В.[2], Люлин С.В.[1,2]**

*[1]Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*

*[2]Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия*

*aleksey_dobrovsky@mail.ru*

MOLECULAR-DYNAMICS SIMULATIONS OF STRUCTURAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF THE THERMOPLASTIC CRYSTALLIZABLE POLYIMIDE BPDA-P3 AT PRESENCE OF CARBON NANOPARTICLES

Dobrovskiy A.Yu.[1], Nazarychev V.M.[2], Larin S.V.[2], Lyulin S.V.[1,2]

In the present study all-atomic 20μs-long molecular-dynamics simulations have been carried out to

investigate structural and mechanical properties of the thermoplastic crystallizable polyimide (PI) BPDA-P3 with embedded single-walled carbon nanotubes (SWCNT) or graphene. This PI has been synthetized based on 3,3′,4,4′-biphenyltetracarboxylic dianhydride (BPDA) and diamine 1,4-*bis*[4-(4-aminophenoxy)phenoxy]benzene (P3), Fig. 1.

The results have revealed that addition of SWCNT or graphene into the polyimide leads to an acceleration of the structural ordering of BPDA-P3 polymer chains near nanofiller surface. It has been found that initial stage of crystallization of BPDA-P3-based nanocomposites with embedded graphene occurs slightly faster than with SWCNTs.

The significant improvement of mechanical characteristics (Young moduli and yield peaks) of BPDA-P3 after structural ordering of polymer chains near carbon nanofiller surface has been observed.

Известно, что добавление углеродного нанонаполнителя зачастую инициирует и/или ускоряет процесс кристаллизации различных полимеров [1,2], что может приводить к улучшению их механических свойств. Однако, форма и размер нанонаполнителя могут существенно влиять на характер структурного упорядочения полимера вблизи поверхности наполнителя, тем самым приводя к отличию механических свойств нанокомпозитов.

Целью работы является изучение влияния углеродного нанонаполнителя на структурные и механические свойства термопластичного кристаллизующегося полиимида BPDA-P3 [3], синтезированного на основе диангидрида 3,3',4,4'-бифенилтетракарбоновой кислоты (BPDA) и диамина 1,4-бис[4-(4-аминофенокси)феноксиj]бензола (P3), **Рис. 1.** Для этого с использованием метода молекулярной динамики было выполнено двадцатимикросекундное атомистическое компьютерное моделирование BPDA-P3 в присутствии двух различных по форме наноначастиц: одностенных углеродных нанотрубок (ОСУНТ) или графена.

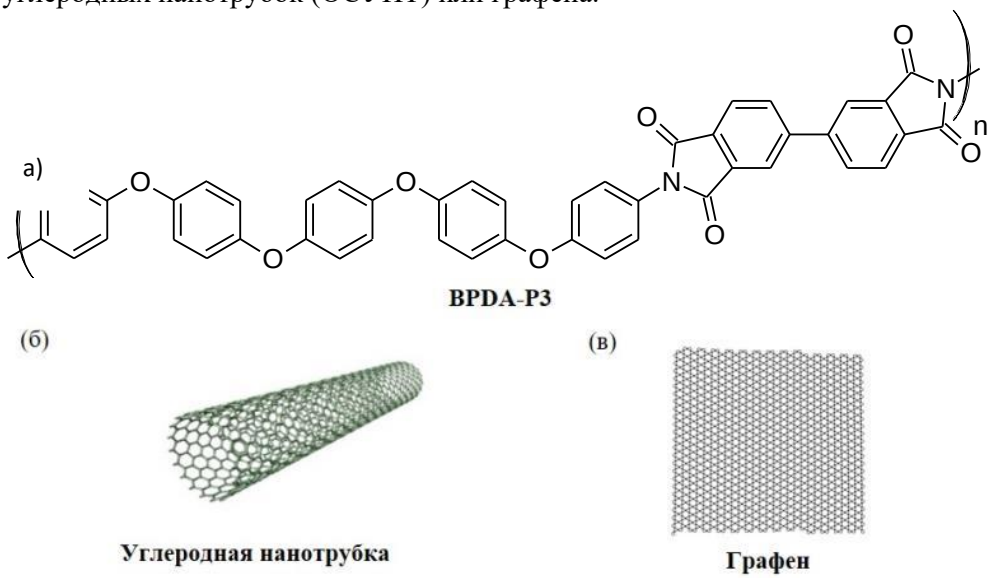



Рис. 1. (а) Химическая структура повторяющегося звена термопластичного полиимида BPDA-P3 [3]; (б) Структура одностенной углеродной нанотрубка; (в) Структура графена.

Процедура создания равновесных образцов состояла из нескольких этапов [4, 5]. Сначала 27 полимерных цепей BPDA-P3 случайным образом помещались в ячейку моделирования. При этом периодические граничные условия учитывались в трех направлениях X, Y, Z. Далее было выполнено сжатие системы под внешним давлением от 50 до 300 атм. длительностью 26 нс, в течение которого плотность вышла на свои постоянные значения. После этого давление также было постепенно понижено до 1атм. Далее проводили три цикла отжига, за время которых температура системы изменялась в диапазоне от 300 до 800 К. В случае создания образцов нанокомпозитов до этапа сжатия ОСУНТ помещалась в центр ячейки моделирования, а графен - вдоль одной из граней ячейки (в плоскости XY). В отличие от ОСУНТ, размеры которых были конечными, в силу периодических граничных условий графен был бесконечным по двум осям X и Y. После отжига образцы были мгновенно охлаждены от T=800 К до 600 К. Далее при температуре 600 К, близкой к экспериментальным температурам плавления исследуемых нанокомпозитов [3], было выполнено длительное компьютерное моделирование в течение ~ 20 мкс, включавшее предварительное

моделирование образцов ~ 3 мкс и основное моделирование ~ 17 мкс. При этом в течение этапа предварительного моделирования никакого структурного упорядочения BPDA-P3 вблизи поверхности углеродного нанонаполнителя обнаружено не было.

Анализ временной зависимости размеров (расстояния между концами и радиуса инерции) и формы (параметров асферичности, ацилиндричности и анизотропии формы) полимерных цепей BPDA-P3, рассчитанных в течение основного компьютерного моделирования, показал, что добавление наполнителя (либо ОСУНТ, либо графена) к полимеру приводит к ускорению его структурного упорядочения вблизи поверхности нанонаполнителя. Обнаружено, что сначала полимерные цепи BPDA-P3 разворачиваются, а далее вытягиваются вдоль поверхности углеродного нанонаполнителя. Установлено, что начальная стадия кристаллизации BPDA-P3, связанная с ориентацией полимерных цепей вблизи поверхности нанонаполнителя, наступает немного быстрее в присутствии графена, чем в присутствии ОСУНТ.

Для исследования влияния структурного упорядочения BPDA-P3 вблизи поверхности нанонаполнителя на его механические характеристики образцы исследуемого полиимида после ~ 15 мкс моделирования (когда возникает упорядочение) были охлаждены от 600 К до 290 К со скоростью охлаждения $\gamma_c=1.5\times10^{11}$ К/мин и далее после удаления из системы нанонаполнителя одноосно деформированы со скоростью растяжения $\gamma_d\approx1.8\times10^{8}$ $c^{-1}$. Обнаружено, что структурное упорядочение полимерных цепей BPDA-P3 вблизи поверхности нанонаполнителя приводит к улучшению его механических свойств. Значения модуля упругости и предела текучести нанокомпозитов BPDA-P3 значительно увеличиваются по сравнению со значениями этих характеристик у аморфного ненаполненного образца данного полимера.

**Благодарность:**

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Договора 14.W01.17.2140-МК. Компьютерное моделирование проведено с использованием вычислительных ресурсов кластера ИВС РАН, оборудования центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова и центра коллективного пользования «Комплекс моделирования и обработки данных исследовательских установок мега-класса» НИЦ «Курчатовский институт» (субсидия Минобрнауки, идентификатор работ RFMEFI62117X0016), http://ckp.nrcki.ru/.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

[1] M. Hegde.,U. Lafont, B. Norder, S.J. Picken, E.T. Samulski, M. Rubinstein, T.J. Dingemans, Macromolecules, 2013, 46 (4), 1492–1503.

[2] J.Z. Xu, T. Chen, C.L. Yang, Macromolecules, 2010, 43 (11), 5000-5008.

[3] M. Hegde, U. Lafont, B. Norder, E.T. Samulski, M. Rubinstein, T.J. Dingemans, Polymer, 2014, 55 (16), 3746–3757.

[4] S. V. Lyulin, A. A. Gurtovenko, S. V. Larin, V. M. Nazarychev, A. V. Lyulin, Macromolecules, 2013, 46 (15), 6357–6363.

[5] S. V. Larin, S. G. Falkovich, V. M. Nazarychev, A. A. Gurtovenko, A. V. Lyulin, S. V. Lyulin, RSC Adv., 2014, 4 (2), 830–844.

**********

## НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ПРОБЛЕМАМ СОЗДАНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ РАДИОТЕХНИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

**Дьяконов В.А., Степко А.А., Осадченко С.В., Пронин Б.Ф.**

*ОАО «Композит», Королёв, Россия*

*info@kompozit-mv.ru*

NEW APPROACHES TO PROBLEMS OF CREATION OF RADIO-TECHNICAL COMPOSITE MATERIALS

The report presents the results of the analysis of foreign literature on technologies for the creation of composite dielectric materials for radio engineering. The most important achievements of foreign scientists in the field of creating materials are shown. The report presents new ways of processing materials and their component composition. The achieved level of basic properties of materials is shown. The level of development of composite dielectric materials of Russian and foreign development is compared. The possible ways of creating and processing more effective dielectric heat-resistant materials for use in radio

engineering devices of a new generation are shown.

Диэлектрические композиционные материалы на основе стекловолоконных наполнителей и полимерных матриц нашли широкое применение в машиностроении, приборостроении, в различных электронных устройствах, авиационной и космической технике. Большое разнообразие разработанных составов различной химической природы обусловлено широким спектром требований требований к ним, обширностью условий применения материалов и конструктивно-технологическим аспектами их переработки. Высокая востребованность данных материалов также объясняется большим разнообразием компонентных составов композитов, уникальным сочетанием механических и диэлектрических свойств в совокупности с технологической простотой изготовления как самих материалов, так и изделий из них. Также достоинством композиционных материалов является возможность комбинирования исходных компонентов и управления технологическими параметрами с целью получения материала с требуемыми свойствами.

Разработка изделий радио- и электротехнического назначения тесно связана с применением и созданием новых, современных композиционных материалов, что, в свою очередь, ставит перед разработчиками новые материаловедческие задачи. Уровень требований к радиотехническим материалам по температурам и временам применения, стабильности диэлектрических и механических свойств в последние годы значительно возрос. Актуальной проблемой является создание материалов со стабильными в широком диапазоне температур диэлектрическими свойствами. Основным недостатком диэлектрических композиционных материалов является потеря прочностных показателей при повышенных температурах. Что объясняется процессами разрушения (деструкции или кристаллизации) полимерных матриц материалов и большим количеством различных физико-химических процессов, проходящих на поверхности армирующих стекловолоконных наполнителей.

Анализ иностранных литературных данных по технологиям создания композиционных материалов показал многообразие новых составов композитов, способов их синтеза, методов математического моделирования и технологий создания материалов с требуемыми свойствами.

Основные тенденции развития новых радиотехнических композиционных материалов можно классифицировать по нескольким основным направлениям, включающих:

-производство новых армирующих наполнителей в виде непрерывных стеклянных или керамических волокон с последующей переработкой в нити, ткани, фетры, ровинги, nD каркасы, преформы контурного плетения и др.;

-разработка технологических, адгезионных и защитных функциональных покрытий, дополнительно наносимых на поверхность волокон;

-синтез новых связующих различной химической природы, включая новые кремнийорганические смолы и неорганические полимеры, катализаторы отверждения, противостарители и другие специальные добавки.

-различные физико-химические и технологические процессы формирования матриц из новых связующих или прекурсоров различной природы и агрегатного состояния.

-модификация существующих материалов методами дополнительного насыщения различными составами для улучшения эксплуатационных характеристик, а также придания специальных свойств.

В докладе представлены результаты анализа литературных данных по иностранным технологиям создания композиционных материалов электротехнического и радиотехнического назначения. Показаны основные иностранные достижения в данной области в части новых компонентных составов материалов, оригинальных способов изготовления, технологических приемов и представлен достигнутый уровень основных свойств материалов. Проведено сравнение уровня развития радиотехнических материалов отечественного и иностранного производства. Показаны возможные пути создания новых более эффективных материалов для применения в радиотехнических устройствах нового поколения.

**********

# АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ КОСМИЧЕСКОЙ ТЕХНИКИ

**Жуков А.А.[1], Смирнов И.П.[1],Савватеев М.Н.[2], Загорский Д.Л.[2], Муравьева Т.И.[2], Щербакова О.О.[2] Маховская Ю.Ю.[2] ,Болотник Н.Н. [2]**

*[1]Московский авиационный институт, Россия*

*[2]Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН, г. Москва, Россия*

dzagorskiy@gmail.com

# ADHESION PROPERTIES OF FUNCTIONAL MATERIALS OF SPACE EQUIPMENT

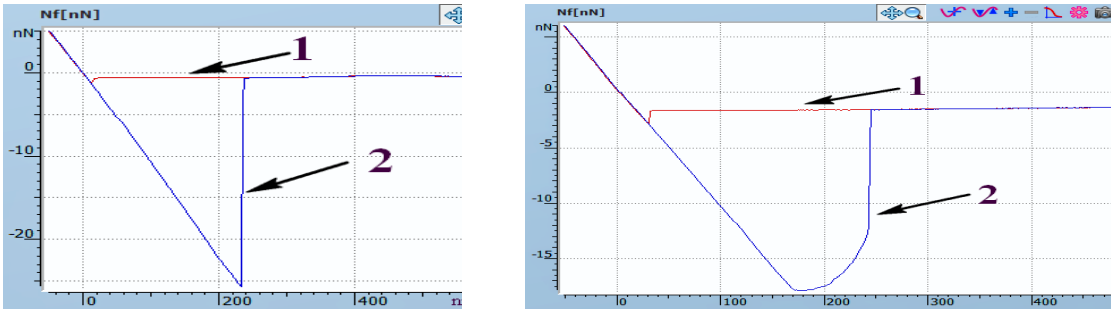
Zhukov A.A., Smirnov I.P., Savvateev M.N., Zagorskiy D.L., Muravyeva T.I., Shcherbakova O.O., Makhovskaya Yu. Yu., Bolotnik N.N.

The main goal of this work is to develop new adhesive material for use in cosmic space –craft (for fixation of some details at the surface). So-called “dry adhesive”, (based on polyimide) and the way of depositing of such adhesive (thermoimidization) were proposed. Another aim of this work was to measure the adhesive force at the nano-scale. The technique, based on the Atomic-force microscopy tools was developed. The tips of AFM was modified by polyimide and then the force of adhesion was estimated - (to two types space-craft materials). For doing this the force-distance curves were obtained and analyzed. It was found that “adhesive density” is rather big- 60-300 H/sq.cm- which is much higher than for other adhesives.

При создании новых материалов часто ставится задача определения их адгезионных свойств. Поверхности с высокими величинами адгезии требуются, например, в космических аппаратах: предлагается использовать прилипание различных объектов к таким поверхностям для фиксации (закрепления) этих объектов [1,2]. Один из способов создания таких поверхностей - это модификация существующих поверхностей специальными покрытиями – т.н. «сухими» адгезивами. В настоящей работе решались три задачи: изучение новых типов «сухих» адгезивов, отработка методики измерения силы адгезии и оценка адгезии к материалам, используемым в космических аппаратах.

Было изучено несколько типов сухих адгезивов, из которых был выбран материал с высокими адгезионными свойствами - полиимидное покрытие. Этот материал создавался путём термоимидизации раствора полиамидокислоты в диметилформамиде [3]. Для изучения адгезионных свойств этот материал наносился на зонд атомно-силового микроскопа методом полива: при этом термоимидизация (при 80°C и 150°C) происходила непосредственно на поверхности зонда, при этом формировался тонкий сплошной слой «сухого» адгезива. Геометрия кантилеверов была изучена методом электронной микроскопии (СЭМ). Результаты показали, что полиимидное покрытие сплошное, без разрывов. Наличие покрытия приводит к увеличению радиуса кривизны острия кантилевера: зонд с покрытием имеет радиус закругления 50-65 нм. (Отметим, что толщина покрытия зависит от способа нанесения и может варьироваться в пределах 10-20 нм). По полученным значениям радиуса можно примерно оценить площадь контакта – она составляет 1- 1,5 · $10^{-14}$ м$^2$.

На следующем этапе полученный зонд был использован для исследования адгезии материала покрытия (полиимида) к двум типичным материалам космической техники - экранно-вакуумной теплоизоляции (ЭВТИ) и алюминиевому сплаву АМГ6. Измерение силы адгезии проводили методом силовых кривых на сканирующем зондовом микроскопе Smart SPM™ (AIST-NT) [4] – см. рис. 1.




а б

Рис.1. Силовые кривые (force-distance curves) для : а - алюминиевого сплава АМГ6, б - экранно-вакуумной теплоизоляции (ЭВТИ) : кривая 1 – подвод, кривая 2 – отвод

Сила адгезии оценивалась по параметрам полученных зависимостей и определялась как:

$$F=k \bullet dz,$$

где k – силовая константа кантилевера,

dz – величина «клюва» адгезии при отрыве кантилевера от поверхности.

Силовая константа кантилевера k является его «паспортной» характеристикой, даваемой изготовителем. В настоящей работе этот параметр проверялся и уточнялся методом «прогиба» на жёсткой поверхности - методом Садера [5] . «Клюв» указан на рисунке, среднее значение его величины определялось усреднением параметров нескольких кривых, снятых в различных точках.

Анализ полученных результатов позволил сделать следующие выводы:

- величина адгезии во всех случаях зависит от толщины полимерного слоя: при максимальной толщине наблюдается большая сила адгезии;
- максимальное значение силы адгезии к поверхности сплава АМГ составляет около 30 нН, в то время как для ЭВТИ эта величина составляет 15-20 нН. (Возможно, такое различие имеет не только адгезионную природу, но связано с различным рельефом и упругостью исследуемых поверхностей);
- различие формы силовых кривых очевидно связано с различием упругих свойств поверхности металла и тканного материала;
- оценка адгезионной прочности даёт величины порядка 60-300 Н/см$^2$ (разброс значений можно объяснить различием локальных свойств поверхности и её шероховатостью).

Полученные значения примерно на порядок превышают параметры существующих искусственных «сухих» адгезивов (адгезионная прочность которых составляет около 18 Н/см$^2$ [6]). Таким образом, предложенные адгезивы и способ их нанесения дают хорошие результаты и могут иметь практическое применение - например, на поверхности космических аппаратов.

**Благодарности.** *Работы выполнены при поддержке проекта Российского научного фонда N 14-19-00949 (подготовка образцов) и Государственного Задания - № Госрегистрации АААА-А17-117021310379-5 (зондовая микроскопия поверхности).*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. A.K. Geim, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, K.S. Novoselov, A.A. Zhukov, S.Yu. Shapoval.. Nature Materials AOP. Published online: 1 June 2003.doi:10.1038/nmat917. http://www.nature.com.

2. S. Shapoval, A. Geim, S. Dubonos, I. Grigorieva, K. Novoselov, A. Zhukov. 12th Int. Symposium Nano-structures: Physics and Technology St Petersburg, Russia, June 21-25, 2004, p.201-202.

3. М.И. Бессонов и др. Полиимиды - класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983. - 328 с.

4. www.*aist-nt.com*

5. Sader J. E., J. Appl. Phys., 84, 64 (1998).

6. S. Kim, M. Sitti. Biologically inspired polymer microfibers with spatulate tips as repeatable fibrillar adhesives. Appl. Phys. Letters, 89:261911, 2006.

**********

## ПРИМЕНЕНИЕ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ПРИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОМ ИССЛЕДОВАНИИ РАБОТОСПОСОБНОСТИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В ВЫСОКОЭНТАЛЬПИЙНОМ ПОТОКЕ

**Заикин С.В., Гришин И.М, Кадач М.В., Рудинский А.В. Кручков С.В.**

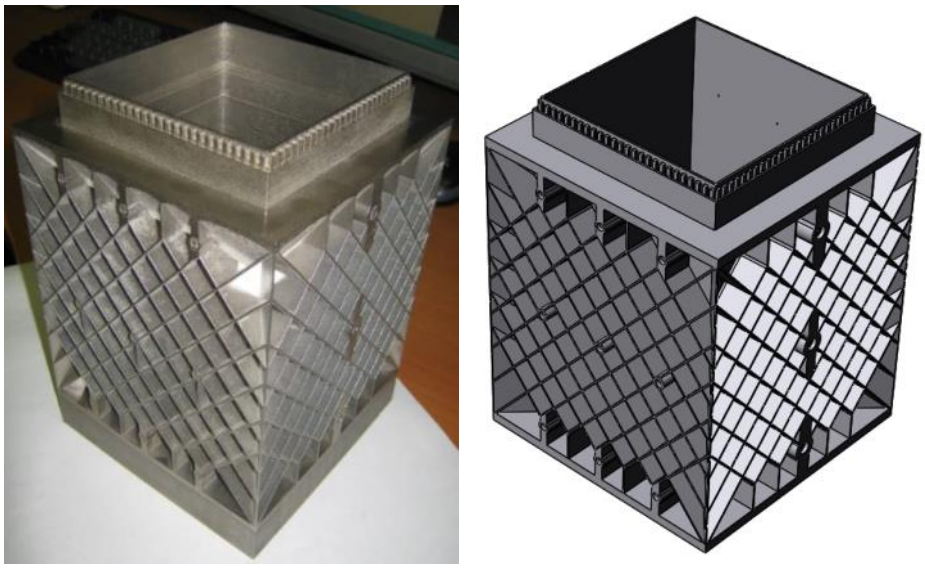
*Центральный институт авиационного моторостроения им. П.И. Баранова, Россия*

*zaikin@ciam.ru*

APPLICATION OF ADDITIVE TECHNOLOGIES IN EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF THE WORKABILITY OF COMPOSITE MATERIALS IN A HIGH-ENTHALPY FLOW

Представлен опыт применения аддитивных технологий для изготовления деталей, находящихся в составе узлов стендовых систем и образцов высокоресурсных камер сгорания с регенеративной системой охлаждения для прямоточных воздушно-реактивных двигателей (ВРД).

Показан цикл разработки элементов стендовой технологической оснастки, предназначенной для проведения автономных испытаний элементов конструкций из углерод-углеродных композиционных материалов (УУКМ), применяемых в составе наиболее теплонапряженных участков газодинамического контура аэрокосмических двигателей. Представлены основные особенности изготовления таких деталей на примере секций камеры сгорания (КС) (рис. 1) из жаростойкого сплава 08ХН53БМТЮ отечественного производства в «Центре аддитивных технологий» (г. Воронеж) SLM методом.



а) готовая деталь б)компьютерная мастер-модель

Рис. 1 - Секция КС для изготовления SLM методом (а)

В рубашке охлаждения секции КС было выполнено 52 канала прямоугольного сечения с размерами 4х3 мм для организации водяного охлаждения. Высота секции КС 200 мм. Для регистрации температурных параметров на каждой стенке секции выполнены 9 отверстий под установку термопар.

Указаны основные проблемы, препятствующие дальнейшему развитию и более широкому внедрению аддитивных технологий на производствах авиастроительной отрасли.

**********

## ПОВЫШЕНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СТЕРЖНЕВЫХ УУКМ НА ОСНОВЕ НОВЫХ ТИПОВ УГЛЕРОДНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ

**Зайченко О.В., Лахин А.В., Тащилов С.В.**

*ОАО «Композит», Королев, Россия*

**z_olga_vl@mail.ru**

IMPROVEMENT OF PHYSICAL AND MECHANICAL CHARACTERISTICS OF ROD CARBON-CARBON COMPOSITE MATERIALS BASED ON NEW TTYPES OF CARBON FIBERS

Будущее ракетной, авиационной и космической техники в значительной мере связано с использованием прогрессивных композиционных материалов. Широкое развитие получило производство изделий на основе углерод-углеродных композиционных материалов (УУКМ), которые используются при высоких температурах в качестве конструкционного и теплозащитного материала. Специфика использования свойств УУКМ связана с рядом уникальных особенностей, присущих этому материалу. Присутствие волокнистого наполнителя в объеме УУКМ делает уровень их физико-механических свойств недостижимым для традиционных углеродных материалов, что позволяет считать их незаменимыми в ракетно-космической технике (РКТ). Качество УУКМ, применяемых в деталях и узлах изделий РКТ, существенным образом влияет на их тактико-технические характеристики. Повышение уровня качества таких материалов является одной из основных стратегических задач ракетно-космической отрасли.

Одним из типов УУКМ является материал на основе углеродного многонаправленного пространственно-армированного стержневого каркаса, насыщенного пеко-коксовой матрицей. [1] Такой тип УУКМ применяется для сложнопрофильных термонагруженных деталей и узлов систем аэродинамического управления изделий и наконечников. Применение различных типов углеродного наполнителя в многоправленных структурах каркаса, используемого в процессе производства таких УУКМ, позволяет варьировать их физико-механические и тепло-эрозионные свойства и, как следствие, тактико-технические характеристики деталей и узлов изделий РКТ.

Примером стержневого многонаправленного УУКМ является материал структуры 4ДЛ,

выпускаемый ОАО «Композит». Данный материал производится путем насыщения каркаса, собранного из углепластиковых стержней круглого сечения Ø 0,7 мм на основе углеродного волокна марки УКН-М-6К производства ООО «Аргон» [2], каменноугольным пеком с последующей карбонизацией и высокотемпературной обработкой. Указанный УУКМ в данной работе принимается как типовой.

В связи с постоянным развитием изделий РКТ сложилась противоречивая ситуация между ростом требований к физико-механическим свойствам, стойкости к теплоэрозионному воздействию стержневых УУКМ и имеющимся уровнем свойств выпускаемых на сегодняшний день материалов, в недостаточной степени отвечающим этим требованиям. Один из наиболее эффективных путей повышения качества типового УУКМ видится в применении новых типов углеродного наполнителя.

В данной работе для повышения качества типового УУКМ рассматриваются два новых типа углеродного наполнителя – углеродные нити марки UMT42-3К производства ООО «Алабуга-Волокно» [3] и марки УВИЛОН-350 производства ООО «НПЦ «УВИКОМ» [4]. Преимуществами углеродной карбонизованной нити UMT42-3К являются высокие прочностные характеристики, близкие по значениям к зарубежным аналогам, и более низкая стоимость (> 2,9 раза на 2018 г.) по сравнению с углеродным волокном УКН-М-6К, что может позволить снизить себестоимость материала. Основным преимуществом углеродной нити марки УВИЛОН-350 является температура обработки (> 2400 °С), позволяющая отнести данную нить к классу графитированных высокомодульных. Применение графитированной нити позволит снизить усадку материала в процессе производства, что в комплексе с оптимальными для графитированной нити прочностными характеристиками, приведет к увеличению физико-механических характеристик УУКМ.

Свойства используемых в работе углеродных наполнителей представлены в таблице 1.

Таблица 1 Характеристики углеродных наполнителей

| № п/п | Наименование показателей | УКН-М-6К | UMT42-3К | УВИЛОН-350 |
|---|---|---|---|---|
| 1 | Линейная плотность, текс | 380±30,4 | 190±8 | 450±67,5 |
| 2 | Плотность нити, г/см$^3$ | 1,75±0,04 | 1,78±0,03 | 1,85 |
| 3 | Массовая доля аппрета, % | 1,0±0,5 | 1,15±0,35 | <7,0 |
| 4 | Разрушающее напряжение при растяжении:<br>– элементарной нити, ГПа<br>– комплексной нити в микропластике, ГПа | <br>> 3,5<br>> 3,2 | <br>–<br>≥4,2 | <br>>3,3<br>– |
| 5 | Модуль упругости, ГПа | 225±20 | 255±15 | >350 |
| 6 | Температура обработки, °С | >1400 | >1400 | >2400 |

Результаты испытаний образцов УУКМ на основе указанных выше углеродных нитях представлены в таблице 2.

Таблица 2 Результаты испытаний образцов УУКМ

| № п/п | Наименование показателей | Образец № 1 (на основе УКН-М-6К) | Образец № 2 (на основе UMT42-3К (в 2 сл.) | Образец № 3 (на основе УВИЛОН-350) |
|---|---|---|---|---|
| 1 | Предел прочности при сжатии по оси X, МПа | 141,5<br>ДИ ±30,56 | 145,75<br>ДИ ±16,3 | 166,89<br>ДИ ±3,66 |
| 2 | Предел прочности при сжатии по оси Z, МПа | 208,25<br>ДИ ±29,26 | 229,17<br>ДИ ±2,93 | 225,5<br>ДИ ±19,33 |
| 3 | Предел прочности при растяжении по оси X, МПа | 88,8<br>ДИ ±25,8 | 77,1<br>ДИ ±20,77 | 131,4<br>ДИ ±17,48 |

В результате испытаний установлено, что материал, полученный на основе углеродной нити UMT42-3К (в 2 сложения), не уступает по физико-механическим характеристикам типовому УУКМ на основе нити УКН-М-6К. Применение UMT42-3К позволит снизить стоимость типового УУКМ на 9,8 % (2018 г.) по причине более низкой стоимости волокна с сохранением имеющегося уровня прочностных характеристик.

Значительное увеличение физико-механических характеристик, как видно из Таблицы 2, удалось

достичь в результате производства УУКМ на основе высокомодульной нити марки УВИЛОН-350, что, видимо, обусловлено снижением усадочных напряжений на границе волокно-матрица, а также лучшей реализацией нитью своих прочностных свойств после высокотемпературной обработки в процессе производства УУКМ. Однако, производство высокомодульной углеродной нити является технологически более сложным процессом, вследствие чего происходит увеличение стоимости как самой нити, так и УУКМ в целом (< 20 %, 2018 г.).

Представленные выше результаты получены на стержневых УУКМ класса «7», где 7 подразумевает средний диаметр углепластиковых стержней (0,7 мм), используемых в процессе сборки каркаса. Для проверки аналогичного эффекта повышения физико-механических характеристик материала в рамках работы изготовлены и проведены испытания стержневых УУКМ класса «5», в которых использовались углепластиковые стержни со средним диаметром 0,5 мм на основе типового углеродного наполнителя – нити марки УКН-М-3К, высокопрочной нити марки UMT42-3К и графитированной высокомодульной нити.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ю.Г. Бушуев, М.И. Персин, В.А. Соколов. Углерод-углеродные композиционные материалы М.: Металлургия, 1994. – 120, 97-104

2. ТУ 1916-146-05763346-2015. Нити углеродные УКН-М. Технические условия, 2015. – 8, 2

3. СТО 30371716-002-2016. Углеродное волокно UMT42. Технические условия, 2016. – 11, 2

4. ТУ 1916-042-18070047-16. Комплексная углеродная нить УВИЛОН-350. Технические условия, 2016. – 8, 2-3

**********

## РАЗРАБОТКА ТЕПЛОЗАЩИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ С УЛУЧШЕННЫМИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ, ДЛИТЕЛЬНО РАБОТОСПОСОБНЫХ В УСЛОВИЯХ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУР

**Иванова Е.Н., Пиянзина К.И., Дьяконов В.А., Камалов А.Д., Пронин Б.Ф.**

*ОАО «Композит», Королёв, Россия*

*info@kompozit-mv.ru*

THE DEVELOPMENT OF THERMAL PROTECTIVE MATERIALS WITH IMPROVED DIELECTRIC PROPERTIES, APPLICABLE IN THE CONDITIONS OF LONGITUDINAL THERMAL IMPACT

The report presents the results of research on the method development of increasing the operating temperature of radio transparent thermal protective materials. It was shown that the introduction of refractory oxides in the structure of the composite material allows for increasing the operating temperature to 2300 0C. The optimal technological parameters for the introduction of modifying oxides process were established.

Для обеспечения работоспособности различных электротехнических систем, эксплуатирующихся при повышенных температурах применяются диэлектрические материалы различных классов.

Требуемыми свойствами наряду с керамическими материалами обладают и композиционные материалы на основе кремнийорганических смол, фосфатных связующих или матриц на основе коллоидных систем, позволяющие обеспечить приемлемый температурный режим для работы электротехнической аппаратуры. Основным преимуществом армированных композиционных материалов по сравнению с керамическими материалами является более высокое значение ударной вязкости, и соответственно, трещиностойкости, особенно в условиях теплового удара [1, 2].

Существующая и широко применяемая на сегодняшний день электротехническая высокотемпературная композиционная теплозащита отечественного производства способна выдерживать высокие температуры лишь кратковременно, что не соответствует новым требованиям, предъявляемым к теплозащитным материалам, согласно которым материалы должны сохранять свои эксплуатационные свойства в условиях долговременной тепловой нагрузки.

В качестве теплозащитного материала с наилучшей стороны зарекомендовал себя композиционный материал на основе волокон из кварцевого стекла и матриц на основе коллоидных оксидных систем, обладающий высокими и стабильными диэлектрическими и радиотехническими характеристиками при воздействии высоких температур. Однако, на практике температура его кратковременной эксплуатации не превышает

2000 0C. Современные требования же предполагают длительное воздействие температуры вплоть до 2000 - 2200 0C в ходе эксплуатации материала.

Модификация системы SiO2 / SiO2 растворами термически нестойких прекурсоров тугоплавких

оксидов с последующей термообработкой приводит к образованию в их структуре тугоплавкой оксидной матрицы смешанного состава. Кроме того, введение некоторых оксидов способствует повышению степени черноты модифицируемого материала, что приводит к уменьшению разогрева его поверхности за счет отвода тепла излучением.

В данной работе предложен новый способ повышения температуры работоспособности материала в условиях длительного теплового нагружения путем введения в структуру кварцевого наполнителя наряду с матрицей из коллоидной кремниевой кислоты тугоплавких оксидов, не имеющих низкотемпературных эвтектик с SiO2 и повышающих температуростойкость материала с сохранением значений диэлектрических характеристик на достигнутом уровне. Следует отметить, что модифицируемый материал обладает достаточно высокой открытой пористостью, что является необходимым для выбранного способа его модификации.

Согласно результатам проведенных в ОАО «Композит» исследований, показано, что введение тугоплавких оксидов хрома (Cr2O3) и циркония (ZrO2) с соблюдением оптимальных условий проведения процесса, исключающих возможность образования магнитных и полупроводниковых форм оксидов хрома, позволяет повысить температуру эксплуатации материала до 2000 – 2200 0С при длительном тепловом нагружении наряду с сохранением высоких электрофизических свойств материала.

В докладе приведены исследования диэлектрических, физико-механических и теплофизических характеристик композиционных материалов в широком диапазоне температур. Также представлены результаты испытаний по определению термоокислительной стойкости материала.

Были определены оптимальные технологические параметры процесса: проведен анализ физико-химических свойств тугоплавких оксидов и произведен выбор функциональных компонентов, выбраны оптимальные составы исходных растворов прекурсоров, предложена принципиальная схема и оптимизированы условия проведения процесса формирования тугоплавкой оксидной матрицы смешанного состава.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Гуртовник, И.Г. Радиопрозрачные изделия из стеклопластиков / И.Г. Гуртовник и др. / под общ. ред. В.И. Соколова. М.: Мир, 2003. - 368 с.
2. Батаев А.А., Батаев В.А. Композиционные материалы. М.: «Логос», 2006. 400 с.

**********

## СИНТЕЗ ВОЛОКОН И ТКАНЕЙ SiC В ГАЗОВОЙ АТМОСФЕРЕ SiO

**Истомина Е.И.[1], Истомин П.В.[1], Надуткин А.В.[1], Грасс В.Э.[1], Пресняков М.Ю.[2]**
*[1]ФГБУН Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия*
*[2]НИЦ "Курчатовский институт", Москва, Россия*
*Istomina-ei@yandex.ru*

THE SYNTHESIS OF SiC FIBERS AND TEXTILES WITH SiO GAS

The synthesis of SiC fibers and textiles through conversion of carbon fiber textile precursors into SiC by the silicidation reaction with SiO gas is studied.

Волокна SiC имеют высокую температуру плавления, проявляют хорошую прочность и высокие модули упругости, прекрасную химическую стойкость. Кроме того, волокна SiC хорошо совместимы с матрицами различной химической природы – керамическими, металлическими и полимерными. Композиционные материалы, армированные непрерывными волокнами SiC, улучшают свои эксплуатационные характеристики и способны длительно работать в условиях высоких температур и агрессивных сред. Это делает волокна SiC и текстильные материалы на их основе привлекательными и перспективными для использования в аэрокосмической технике, атомной энергетике и других передовых высокотехнологичных отраслях. Несмотря на мощный инновационный потенциал, на сегодняшний день производство SiC волокон в России практически отсутствует. Основной сдерживающий фактор, препятствующий промышленному освоению, является технологическая сложность получения. В связи с этим сохраняет свою актуальность поиск альтернативных способов синтеза SiC волокон и тканей на их основе.

В настоящей работе представлен подход к получению SiC волокон и текстильных материалов на их основе путем силицирования углетканей в газовой атмосфере SiO в соответствии с реакцией (1). В качестве прекурсоров использовали коммерчески доступные ткани из углеродного волокна

диаметром монофиламентов около 7 мкм (рис.). В качестве реакционного источника SiO использовали механические смеси $SiO_2$, SiC, Si и активированного угля, генерирующие газ SiO по реакциям (2) – (4):

$$2C + SiO = SiC + CO \quad (1)$$
$$SiO_2 + Si = 2SiO \quad (2)$$
$$2SiO_2 + SiC = 3SiO + CO \quad (3)$$
$$SiO_2 + C = SiO + CO \quad (4)$$

Синтез проводили при температурах 1350 − 1650 °С в условиях вакуумной откачки газообразных продуктов. Показана принципиальная возможность получения таким способом волокон и тканей SiC. Исследовано влияние технологических условий и режимов силицирующей обработки на кинетику силицирования и структуру волокон SiC.

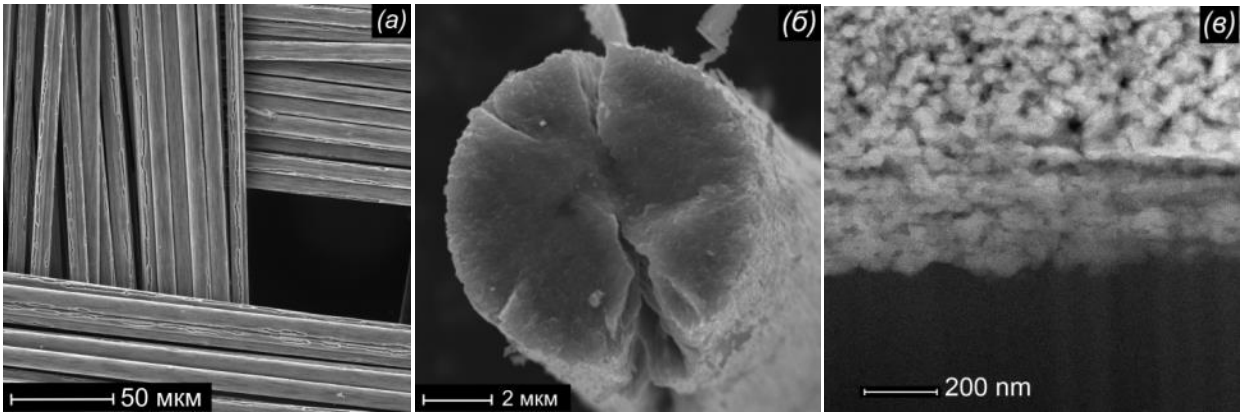



Рис. Микроструктура материала SiC: а − фрагмент плетения; б, в – поперечное сечение волокна.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-08-01460.*

**********

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ КЕРАМИЧЕСКОЙ МАТРИЦЫ В ТОНКОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ПРЕФОРМАХ ТЕРМОГРАДИЕНТНЫМ МЕТОДОМ С РАДИАЛЬНО ДВИЖУЩЕЙСЯ ЗОНОЙ ПИРОЛИЗА

**Коломийцев И.А., Тимофеев А.Н., Тимофеев И.А., Резниченко С.А.**
*ОАО «Композит», Королев, Россия*
*kolomiitsev@gmail.com*

RESEARCH OF THE PROCESS FORMING A CERAMIC MATRIX IN THIN-WALLED CARBON CYLINDRICAL PREFORMS BY THE THERMOGRADIENT METHOD WITH A RADIALLY MOVING PYROLYSIS ZONE

Kolomiytsev I.A., Timofeev A.N., Timofeev I.A., Reznichenko S.A.

Research of the process forming pyrolytic silicon carbide from the gas phase in porous carbon preforms with a radially moving pyrolysis zone was carried out. Specific features of the process of heat and mass transfer, the flow of a multicomponent mixture in the gas region of the reactor and its decomposition with the formation of pyrolytic silicon carbide in the pore space are considered.

Проведены исследования процесса уплотнения тонкостенных пористых углеродных преформах пиролитическим карбидом кремния из газовой фазы в условиях радиально движущейся зоны пиролиза. Рассмотрены особенности процесса тепломассопереноса, течение многокомпонентной смеси в газовой области реактора и её разложение с образованием пиролитического карбида кремния в поровом пространстве.

В данной работе представлены результаты серии экспериментов по уплотнению пористых углеродных тонкостенных цилиндрических преформах пиролитическим карбидом кремния из газовой фазы термоградиентным методом в разработанной лабораторной установке. Так же представлена разработанная математическая модель в программном продукте CFD ACE+, описывающая тепломассоперенос в реакционной зоне установке, течение многокомпонентной смеси в газовой области реактора и в пористой среде заготовке, процесы гетерогенного разложения

прекурсора и осаждение карбида кремния на поверхности и в объеме пористой среды углеродной преформы. Проведены комплексные испытания определения для физико-механических характеристик образцов, в том числе исследована герметичность изделий.



Лабораторная установка термоградиентного осаждения карбида кремния

**********

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ В ЖИДКОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОНТУРАХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УСТАНОВОК**

**Еремин А. Г.[1], Ладыко М. А.[1], Логачев И. А.[2], Люблинский И. Е.[1], Сентюрина Ж. А.[2]**
*[1]Красная звезда, Москва, Россия*
*[2]Композит, Королев, Россия*
*ladyko.maxim@yandex.ru*

POSSIBILITY RESEARCH OF APPLICATION ADDITIVE TECHNOLOGIES IN LIQUID-METAL CIRCUITS OF POWER PLANTS

Eremin A. G., Ladyko M. A., Logachev I. A., Lyublinskij I. E., Sentyurina Zh. A.

In this paper we consider the question of integrity of a sample made by selective laser melting technology and the question of its interaction with eutectic alloy of sodium and potassium. Leakage into the sample on a helium leak detector was no more than $4 \cdot 10^{-10}$ Pa·m$^3$/s, which indicates a high degree of its integrity. External examination and gravimetric analysis showed no traces of NaK penetration into the sample.

Широкое распространение в различных областях техники получила аддитивная технология послойного лазерного сплавления порошков. Среди основных ее преимуществ выделяют возможность в автоматизированном режиме фактически строить трехмерные изделия по компьютерной модели; тем самым сокращая время и затраты на получение изделия, так как исключаются промежуточные стадии изготовления оснастки и пресс-форм; отсутствуют дефекты литья, и снижается трудоемкость конечной механической обработки [1].

Элементы выполненные по данной технологии предположительно могут выполняться герметичными и иметь оптимизированную и сложную геометрию, что и определило интерес применения данной технологии в производстве комплектующих гидравлических контуров ядерных

энергоустановок, теплоносителями в которых могут быть в том числе и жидкие металлы. Основные достоинства жидкометаллических теплоносителей – термическая устойчивость, высокая температура кипения и низкое давление насыщенных паров.

Практическое применение в энергетических системах транспортного назначения нашла, главным образом, натрий-калиевая эвтектика (NaK) 22,8% Na-77,2% K [2].

В данной работе рассматривается вопрос герметичности образца, выполненного по технологии селективного лазерного сплавления, при температуре 700 ºС и вопрос его взаимодействия с жидкометаллическим теплоносителем NaK.

Исследования проводились в два этапа: на первом этапе образец проверялся на герметичность гелиевым течеискателем при нормальной температуре и при 700 ºС; на втором этапе исследовалось взаимодействие жидкого металла с образцом при температуре 700 ºС.

Опытный образец в виде «стаканчика» был изготовлен при участии ОАО «Композит» из стали марки GP1. Образец проверялся на герметичность методом «обдува» при температуре 700 ºС. Натекание в образец составило не более $4 \cdot 10^{-10}$ Па·м$^3$/с ($3 \cdot 10^{-6}$ л·мкм рт.ст./с), что говорит о высокой степени его герметичности.

Для исследования взаимодействия NaK с образцом и обеспечения всех требований безопасной работы со щелочными металлами, была изготовлена специальная защитная ампула, представляющая собой емкость из стали марки 12Х18Н10Т, в которую в атмосфере аргона заправлялась эвтектика и помещался опытный образец, а также образец свидетель (пластина толщиной 1,5 мм из стали марки 12Х18Н10Т). Затем ампула заваривалась, образуя тем самым полностью безопасный и герметичный объект готовый к проведению исследований (рисунок 1).

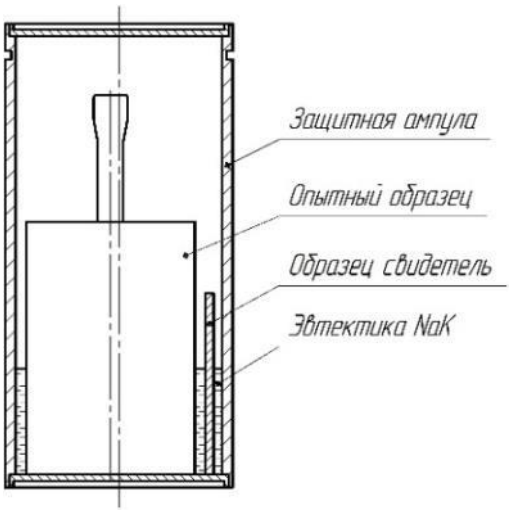



Рисунок 1 – Защитная ампула с образцами

Ампула помещалась в муфельную печь, где разогревалась до температуры 700 ºС и выдерживалась в течение 100 часов. Установившееся при нагреве давление в ампуле составляло порядка $3{,}5 \cdot 10^5$ Па. Такое давление должно было способствовать проникновению NaK в материал опытного образца.

После испытаний, образцы извлекались из ампулы и очищались от следов NaK. Внешний осмотр и гравиметрический анализ не показали, следов проникновения NaK внутрь образца, о чем также свидетельствует отсутствие его следов на внутренних поверхностях образца после его препарирования. В настоящее время проводятся металлографические исследования образцов на предмет определения возможного проникновения NaK в материал образца.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. А.В. Федотов Новые технологии порошковой металлургии // Материалы в машиностроении. – 2012. – № 1 (76). – с. 53-56.

2. Арнольдов М.Н., Козлов Ф.А., Логинов Н.И. Сорокин А.П. Жидкометаллические теплоносители для космических ядерных энергетических установок. Сборник трудов конференции «Теплофизика – 2013», Обнинск: ГНЦ РФ-ФЭИ, 2013, с.18-21.

**********

**POROUS GLASS FOR ECOLOGY**

**Tsyganova T.A.[1], Antropova T.V.[1]**
[1]*Institute of Silicate Chemistry of Russian Academy of Sciences, Saint-Petersburg, Russia*
*Tsyganova2@yandex.ru*

The development of information, optical, laser, microanalytical, and other modern technologies stimulates the creation of materials with nanostructuring elements that provide their unique physicochemical properties. Porous glass (PG), being a product of chemical through etching of two-phase alkali-borosilicate glasses, has advantages when used as adsorbents and separation membranes, and are promising matrices for the creation of high-silica composite functional materials, including for solving environmental problems (water purification, radioactive waste, etc.).

Porous glass is a promising base material (in the form of matrices/substrates) for the production of functional and composite materials. Due to the unique complex of properties of porous glass, such as thermal, chemical, and microbiological resistance, providing the possibility of regeneration and sterilization; radiation resistance, unique optical properties (transparency or anomalous light scattering in the visible part of the spectrum, they find wide application in various fields of science and technology [1-4].

Porous glass is obtained as a result of chemical etching (leaching) of a two-phase glass with interpenetrating phases, the composition and structure of which are caused by liquid phase separation processes in glass-forming of alkali-borosilicate (ABS) systems [1]. PG has the multimodal porosity which is formed by particles of finely dispersed secondary silica, distributed in the liberated liquation channels (macropores) in the glassy skeleton of the high-silica glass phase [2].

Porous glasses are in many cases more effective sorbents than widespread organic and inorganic sorbents, such as silica gels, activated carbon, cellulose acetate, etc. The homogeneity of the structure, especially for PG with macropores (up to 2000 nm), expressed in a narrower distribution of pore volumes with respect to diameters in comparison with other adsorbents, ensures the completeness and depth of separation of mixtures. All these properties of PG open wide prospects for the use of this unique material in modern materials science

The scientific school of investigation of phase separation processes in glass-forming oxide ABS systems and the practical use of this phenomenon has been established at Institute of Silicate Chemistry of Russian Academy of Sciences. The new multicomponent glasses have been successfully synthesized for a long time by modifying the base ABS glasses with various additions of doping elements and oxides, such as, $Al_2O_3$, $P_2O_5$, $Fe_2O_3$, $K_2O$, PbO, F. The research is carried out both in the field of studying the laws of chemical behavior of such multicomponent glasses in aqueous acid-salt solutions and in the field of creating various composite materials based on porous glasses that are promising for use in modern technologies, including for solving environmental problems.

One of the aspects of PS application is the synthesis of semipermeable membranes for desalination of water, purification of sanitary water, regeneration of water from the products of human life in space, etc. Using the reverse osmosis method, which consists in pushing the solution through a porous membrane that passes molecules of the solvent (in our case water) and delays the molecules or ions of the solute (salt included in the sea water), it is quite cheap in terms of economy (as compared to the distillation method) of electricity to obtain fresh water in regions of the country that do not have sufficient drinking water resources. The initial glasses for the synthesis of porous membranes are the basic phase separated sodium borosilicate and sodium-aluminium borosilicate glasses.

For desalination, PG with a pore size of 2-4 nm is more preferable than organic membranes (acetate, cellulose, nylon, etc.) due to their chemical and thermal stability, which allows regeneration and sterilization of membranes without breaking their structure even under high pressure.

A unique set of properties allows the use of PG in biomedicine as carriers for immobilization of microorganisms. For example, to immobilize microorganisms, Cyran is used, which is the porous balls made of silicate glass with the size of granules of 2-3 mm and 60-300 microns pore [5]. Comparison of the size of some microorganisms with the structural characteristics of PG demonstrates the possibility of synthesis of porous membranes capable of purifying water from harmful human pathogens.

Recent works have shown prospects of synthesis of composites based on PG with polyoxometallate (POM) embedded in pore space [6, 7]. An important feature of POM is their biological activity. In biochemistry, POM is used as precipitators of proteins, alkaloids and purines. The introduction of POM into nanoporous silicate matrix with a high specific surface increases the catalytic properties of the final materials by increasing the number of active centers, allows to modify the silica skeleton and porous structure of the

carrier. The introduction of POM into a high-silica porous matrix will solve the problem of POM resistance to destruction in aqueous and organic solvents and opens the possibility of their application in medicine and industrial ecology as membranes for water purification from microorganisms.

Porous glass has long established itself as a reliable material for the disposal of radioactive waste. The method of immobilization of hazardous wastes consists in the sequential impregnation of PG with the appropriate solution and subsequent sintering to the closure of pores. The final product is covered with a protective layer of metal, glass or synthetic materials, and is resistant to high temperatures and chemical corrosion [1, 11].

The Institute of Silicate Chemistry RAS conducts a research aimed at the creation of new selective membranes on the basis of silicate porous glasses, which can be used as functional elements 1) microfluidic analytical systems with optical detection (fields of application: biology, genetic engineering, medicine, ecology, immuno - and biochemical rapid analysis, sensory analysis [8]; 2) fully dielectric fiber-optic temperature sensors intended for use in monitoring devices of high-power energy systems under the influence of external strong electric and magnetic fields [9]; 3) photochromic quartzoid materials with plasmon structures – quasi-metallic silver nanoparticles distributed in the dielectric PG matrix (applications: optics, sensor, ecology) [10]; 4) compact nanoporous containers for disposal of liquid radioactive waste [11].

The given examples of the use of high-silica porous glasses do not reflect the whole spectrum of their possible application for solving environmental problems.

*The work is carried out under the Program for Basic Research of the State Academies of Science (theme No. 0097-2015-0021).*

REFERENCES.

1. Двухфазные стекла структура, свойства, применение. Под ред. Б.Г. Варшала. Л.: Наука. 1991. 276 с.

2. V.A. Kreisberg, T.V. Antropova. Changing the relation between micro-and mesoporosity in porous glasses: The effect of different factors // Microporous and Mesoporous Materials. 2014. Vol. 190, № 1. P. 128–138.

3. D. Enke, F. Janowski, W. Schwieger. Porous glasses in the 21st century- a short review // Microporous and Mesoporous Materials. 2003. Vol. 60, № 1. P. 19 – 30.

4. Антропова Т.В. Технология пористых стекол и перспективы их применения для биохимического анализа / В кн.: Исследование, технология и использование нано-пористых носителей лекарств в медицине. Под ред. В.Я. Шевченко. СПб: Химиздат, 2015. С. 285–313.

5. Е. В. Крякунова, А. В. Канарский. Иммобилизация микроорганизмов и ферментов // Вестник Казанского технологического университета. 2012, вып. № 17. С. 189-191.

6. Баянов В.А, Шевченко Д.С., Романов Р.В., Рахимова О.В. Биокаталитические свойства оксометаллатов на примере серебряной соли германомолибдата // Актуальные проблемы биохимии и бионанотехнологии. V Международная научная Интернет-конференция (Казань, 18-19 ноября 2014 года). Сборник трудов, сост. Синяев Д. Н. - Казань: ИП Синяев Д. Н., 2014.- 138 с. С. 31-35.

7. Цыганова Т.А., Баянов В.А., Шевченко Д.С., Рахимова О.В. Взаимодействие пористых стекол с молибдатом аммония в кислой среде // Физика и химия стекла. 2016. Т. 42, № 4. С. 581-584.

8. Н.А. Есикова, А.А. Евстрапов, А.Л Буляница, Т.В. Антропова. Исследование особенностей изменения сигнала флуоресценции сенсорного элемента на основе пористого стекла от концентрации меченого инсулина // Физика и химия стекла. 2015. Т. 41, № 1. С. 122–126.

9. Патент RU 2527308. Волоконно-оптический измеритель температуры / Гавричев В.Д., Дмитриев А.Л., Никущенко Е.М., Котова Е.И., Антропова Т.В., Анфимова И.Н.; заявители и патентообладатели НИУИТМО и ИХС РАН; заявл. 27.12.2012; опубл. 27.08.2014, Бюл. № 24. 7 с.

10. T. Antropova, M. Girsova, I. Anfimova, I. Drozdova, I. Polyakova, N. Vedishcheva. Structure and spectral properties of the photochromic quartz-like glasses activated by silver halides // Journal of Non-Crystalline Solids. 2014. Vol. 401, P. 139–141.

11. Т.А.Цыганова, С.В.Столяр Вязкость кварцоидных стекол, содержащих катионы цезия // Физика и химия стекла 2016. Т. 42, № 3. С.450-452.

**********

**ОСОБЕННОСТИ ГОРЕНИЯ, СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ И КОНСОЛИДАЦИИ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ Mo–Hf–Si–B**

**Потанин А. Ю., Воротыло С., Погожев Ю. С., Новиков А. В., Швындина Н. В., Левашов Е. А.**
*НИТУ «МИСиС», Москва, Россия*
*a.potanin@inbox.ru*

THE FEATURES OF COMBUSTION, STRUCTURE FORMATION, AND CONSOLIDATION OF CERAMIC MATERIALS IN THE Mo–Hf–Si–B SYSTEM

Potanin A. Yu., Vorotilo S., Pogozhev Yu. S., Novikov A. V., Shvyndina N. V., Levashov E. A.

This study focuses on investigation of the macrokinetic features of combustion of Mo–Hf–Si–B mixtures, on the mechanism of structure and phase formation in the combustion wave, and on the structure and properties of the combustion products. Two schemes of fabrication of the SHS composite powder $MoSi_2$–$HfB_2$–MoB are discussed: (1) elemental synthesis from Mo–Si–B and Hf–B followed by mixing of the combustion products and (2) elemental co-synthesis from the four-component Mo–Hf–Si–B mixture. Compacted ceramic samples characterized by a homogeneous structure and low residual porosity within the range of 0.8–3.6% were prepared by hot pressing of SHS powders. The structure of the composite SHS powders and compacted ceramics, including their mechanical properties, are strongly dependent on the selected scheme, while the granulometric and phase compositions differ negligibly. Co-synthesis yields the hierarchically ordered nanocomposite material with improved mechanical properties.

Задачи создания новых типов энергетических установок, сверхзвуковых транспортных средств и космических аппаратов делают актуальным поиск высокотемпературных керамических материалов. Такие материалы требуются для развития авиакосмической техники, двигателей внутреннего сгорания, химических и металлургических аппаратов [1].

В качестве основы высокотемпературных керамических композитов нового поколения рассматриваются тугоплавкие дисилициды переходных металлов, в частности дисилицид молибдена $MoSi_2$. Данное соединение обладает высокой жаростойкостью вплоть до 1600 °C и в меньшей степени подвержено воздействию паров воды и катионов щелочных металлов по сравнению с SiC. Кроме того, $MoSi_2$ обладает высокой электропроводностью, что позволяет обрабатывать его методами электроэрозионной резки и получать изделия сложной формы. Однако чистый дисилицид молибдена не может использоваться в качестве высокотемпературного конструкционного материала в силу нескольких причин: невысоких механических свойств при комнатных и повышенных температурах, а также низкой стойкостью к окислению в интервале 500–700 °C. Данные недостатки можно компенсировать легированием $MoSi_2$ тугоплавкими боридами переходных металлов. В частности, существенное увеличение свойств керамики было получено для композитов $MoSi_2$–MoB [2, 3] и $MoSi_2$–$HfB_2$ [4, 5]. Легирование боридными добавками позволяет предотвратить интенсивное окисление $MoSi_2$ в интервале 500–700 °C, повысить твердость и прочность, улучшить сопротивление ползучести при высоких температурах и стойкость к термоциклированию (термостойкость). Перспективным способом получения керамики в системе $MoSi_2$–MoB–$HfB_2$ является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [6, 7].

Целью настоящей работы являлось изучение макрокинетических особенностей горения смесей Mo–Si–B и Mo–Hf–Si–B, стадийности фазообразования в волне горения и свойств продуктов синтеза. Рассмотрены две схемы получения композиционного СВС порошка $MoSi_2$–$HfB_2$–MoB: синтез из элементов Mo–Si–B и Hf–B с последующим смешиванием продуктов горения; совместный синтез из элементов в четырехкомпонентной смеси Mo–Hf–Si–B.

Изучены макрокинетические особенности горения смесей в системе Mo–(Hf)–Si–B. Показано, что при нагреве смесей выше 420 К происходит саморазогрев за счет окисления молибдена. В смесях Mo–Si–B температура и скорость горения остаются неизменными в интервале температур $T_0$ = 400–800 К.

Методом остановленного фронта горения и динамического рентгенофазового анализа изучена стадийность структурно-фазовых превращений в волне горения смесей состава Mo–Hf–Si–B. Первоначально в зоне прогрева происходит образование борида гафния $HfB_2$ по механизму твердофазного взаимодействия с участием газотранспортной реакции. Затем в зоне горения происходит плавление кремния, растекание его по поверхности частиц Mo, Hf и B с растворением бора. По механизму реакционной диффузии кремния в молибден на границе раздела пленки с расплавом формируются зерна $MoSi_2$, а в результате диффузии молибдена и гафния в расплав – зерна борида молибдена и гафния. В зоне вторичного структурообразования формируется равновесная

структура в виде зерен $MoSi_2$ размером до 15 мкм, окруженных прослойками MoB размером до 2-4 мкм и игольчатых зерен $HfB_2$ размером 0,5 – 1 мкм.

Фазовый состав продуктов, полученных по схемам совмещенного и раздельного синтеза, практически совпадает. Однако микроструктура заметно различается. В продуктах, полученных по схеме раздельного синтеза, диборид гафния присутствует в виде равноосных зерен осколочной формы размером до 10 мкм. В продуктах, полученных по схеме совмещенного элементного синтеза, диборид гафния выделяется в форме игольчатых кристаллитов длиной 0,5 – 1 мкм и диаметром до 200 нм.

В зависимости от схемы проведения СВС- процесса существенно различается структура и механические свойства керамических материалов, полученных горячим прессованием СВС-порошков. Из порошков, полученных по схеме совместного синтеза, впервые получены иерархически-организованные керамические материалы $MoSi_2$–MoB–$HfB_2$ с повышенной твердостью $HV_{10}$ до 17,6 ГПа, трещиностойкостью до 7,16 МПа×м$^{1/2}$, пористостью менее 1 %.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-08-00269.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. J. Cotton. Adv. Mater. Processes, 2010, 168, 26-28.

2. P.R. Taleghani, S.R. Bakhshi, M. Erfanmanesh, G.H. Borhani, R. Vafaei. Powder Technology, 2014, 254, 241-247.

3. A.Yu. Potanin, Yu.S. Pogozhev, E.A. Levashov, A.V. Novikov, N.V. Shvindina, T.A. Sviridova. Ceramics International, 2017, 43, 10478-10486.

4. R.M. Aikin Jr. Materials Science and Engineering: A, 1992, 155, 121-133.

5. D. Sciti, L. Silvestroni, M. Nygren. J. Eur. Ceram. Soc., 2008, 28, 1287-1296.

6. E.A. Levashov, A.S. Mukasyan, A.S. Rogachev, D.V. Shtansky, Int. Mater. Rev., 2017, 62, 203-239.

7. I. Borovinskaya, A. Gromov, E. Levashov, Yu. Maksimov, A. Mukasyan, A. Rogachev. Elsevier, 2017, 466 p.

**********

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗГОТОВЛЕНИЯ И ИСПЫТАНИЙ КРЕПЕЖНОГО ЭЛЕМЕНТА ИЗ ЦЕЛЬНОТКАНОЙ УГЛЕРОДНОЙ ПРЕФОРМЫ С ТЕРМОПЛАСТИЧНЫМ СВЯЗУЮЩИМ ДЛЯ КОНСТРУКЦИЙ ИЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

**Прокопенко А.В. [1], Тимофеев И.А. [1], Александров Н.Г. [1], Смердов А.А. [2],**

[1]*Открытое акционерное общество «Композит», Королев, Московская область, Россия;*

[2]*Закрытое акционерное общество «Институт композитных технологий», Москва, Россия;*

*al.prokopenko@mail.ru*

MANUFACTURING AND STRESS TESTING RESULTS OF FASTENING ELEMENT FROM BRAIDED CARBON PREFORM WITH THERMOPLASTIC BINDER FOR COMPOSITE STRUCTURES

Prokopenko A.V., Timofeev I.A., Aleksandrov N.G., Smerdov A.A.

Ранее, для соединений конструкций из композиционных материалов в изделиях авиационной и ракетно-космической техники была предложена схема соединения с крепежным элементом из композиционного материала на основе углеродной цельнотканой преформы с термопластичным связующим.

В данной работе приведены результаты изготовления и испытаний соединения различных вариантов крепежного элемента из углеродной и гибридной нитей, проведен их сравнительный анализ. Разработана схема монтажа и конструкция инструмента для установки крепежных элементов в соединении.

**********

# НОВЫЕ ЗАДАЧИ И МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА СЫРЬЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

**Родиновский Ю.В., Дьяконов В.А., Камалов А.Д., Пронин Б.Ф.**
*ОАО «Композит», Королёв, Россия*
*info@kompozit-mv.ru*

NEW TASKS AND METHODS OF QUALITY CONTROL OF RAW MATERIALS IN PRODUCTION OF DIELECTRIC COMPOSITE MATERIALS

The report reveals the review of modern methods of quality control of oxide composite materials at all stages of their production. The analysis of relevant tasks and new problems of quality control of the raw materials applied in the process of their production is carried out. Spectral methods are chosen and results of researches of the chemical composition of the raw materials used by production of oxide dielectric composites are given. The analysis of qualitative and quantitative composition of the impurities which are contained in raw materials of various producers is carried out. The report deals with the detailed analysis of chemical, structural interactions of formed impurities with the main components of materials and influence of these processes on the main characteristics of materials. The Authors offer methods and technical means of effective control of quality of the raw materials used by production of dielectric oxide composites.

Стремительное развитие современной техники диктует необходимость разработки новых композиционных материалов с высокими и стабильными эксплуатационными характеристиками, простой технологией изготовления, возможностью изготовления крупногабаритных изделий сложной геометрической формы. Все более широкое применение находят композиционные диэлектрические материалы в современных летательных аппаратах с повышенными скоростями и дальностью полета и, соответственно, к материалам предъявляются все более высокие требования и стабильные эксплуатационные свойства. Постоянно повышающиеся требования к стабильности основных свойств материалов, в том числе в условиях воздействия высоких температур, ставит перед разработчиками задачи, связанные с обеспечением качества выпускаемой продукции.

ОАО «Композит» является ведущим разработчиком композиционных материалов различного применения. В настоящее время активно ведутся разработки новых диэлектрических композиционных материалов различных классов, что в свою очередь требует разработки новых методов контроля качества, как готовых материалов, так и применяемого при их изготовлении сырья.

Для обеспечения стабильности качества производства композиционных материалов разработано и применяется большое количество методов проверки готовой продукции, которые можно условно разделить на разрушающие и неразрушающие методы.

Определение основных свойств диэлектрических материалов в готовых изделиях разрушающими методами контроля не представляется возможным, а современные методы неразрушающего контроля не дают достаточной информации об основных свойствах, соответственно и о качестве готовой продукции. Более того, современные методы неразрушающего контроля требуют сложного специального оборудования и испытательных стендов, моделирующих натурные условия эксплуатации [1].

Распространенное решение данной проблемы заключается в проведении параллельного с основным технологическим режимом, процесса изготовления образцов-свидетелей, предназначенных для контроля основных свойств материала различными методами контроля в соответствии с требованиями технологической документации.

Указанный способ контроля имеет ряд недостатков, связанных с необходимостью проведения параллельного процесса изготовления, увеличением расхода компонентов и трудовых ресурсов, а также последующий контроль основных свойств материалов может не выявить влияние нежелательных примесей в его структуре. Влияние вредных примесей, например некоторых соединений щелочных и щелочноземельных металлов, может проявиться только при длительном хранении или условиях высокотемпературной эксплуатации изделий.

С целью исследования влияния различных примесей на свойства диэлектрических композиционных материалов были проведены исследования включающие спектральные и потенциометрические анализы химического состава сырья, применяемого при изготовлении материалов. Были определены количества содержащихся в сырье катионов щелочных и щелочноземельных металлов, а также сопутствующие им анионы.

Полученные результаты исследований позволили выявить и, в последующем оценить влияние соединений щелочных и щелочноземельных металлов на диэлектрические свойства материалов.

Исследования химических взаимодействий при повышенных температурах, а также их влияние на конечные свойства материалов, производились методами дифференциальной термогравиметриии, рентгенофазового анализа, а также контролем диэлектрических и теплофизических свойств конечных материалов.

Анализ литературных данных [2,3] и проведенные в ОАО «Композит» исследования состава исходных компонентов для изготовления диэлектрических материалов, позволили установить возможные и наиболее вредные примеси, влияющие на диэлектрические, прочностные теплофизические характеристики готовых материалов.

В докладе представлен обзор современных методов контроля качества оксидных композиционных материалов на всех стадиях их изготовления. Проведен анализ актуальных задач и новых проблем контроля качества применяемого в производстве сырья. Выбраны спектральные методы и приведены результаты исследований химического состава сырья, используемого при производстве оксидных диэлектрических композитов. Проведен анализ качественного и количественного состава примесей, содержащихся в сырье различных производителей. В работе проведен анализ химических, структурных взаимодействий образованных примесей с основными компонентами материалов и влияние этих процессов на основные характеристики материалов. Предложены способы и технические средства эффективного контроля качества сырья применяемого при изготовлении диэлектрических композиционных материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

3. Неповинных В.И. Совершенствование качества изготовления радиопрозрачных стеклокерамических обтекателей летательных аппаратов: дис. канд. технических наук: 05.07.02, 05.02.23/ Неповинных, Виктор Иванович; Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева. -Самара., 2006.-159л.

4. Гуртовник, И.Г. Радиопрозрачные изделия из стеклопластиков / И.Г. Гуртовник и др. / под общ. ред. В.И. Соколова. М.: Мир, 2003. - 368 с.

5. Ромашин А.Г., Гайдачук В.Е., Карпов Я.С., Русин М.Ю. Радиопрозрачные обтекатели летательных аппаратов.//Учебн. Пособие. Харьков "ХАИ", 2003. 238с.

**********

## РАЗРАБОТКИ И ИССЛЕДОВАНИЯ ФОСФОСТЕКЛОПЛАСТИКОВ С УЛУЧШЕННЫМИ МЕХАНИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

**Сайкина О.Ю., Дьяконов В.А., Камалов А.Д., Пронин Б.Ф.**

*ОАО «Композит», Королёв, Россия*

*info@kompozit-mv.ru*

DEVELOPMENTS AND STUDIES OF GLASS-REINFORCED PLASTICS BASED ON PHOSPHATE BINDERS

The report suggests a method for increasing the strength of phosphate glass-reinforced plastics. Macro and micro structures of phosphate plastics are studied. Dependences of strength material on physicochemical properties of binder are obtained.

Разработанные в середине XX в. фосфостеклопластики благодаря своим высоким механическим, теплофизическим и диэлектрическим свойствам, в сочетании с высокой температурой работоспособности по сей день остаются востребованными при проектировании современных конструкций. Фосфостеклопластики обычно изготавливаются методами горячего прессования стеклотканей и фосфатных связующих дополненных дисперсными добавками.

Основной отличительной особенностью фосфостеклопластиков является неорганическая (полифосфатная) дисперсно-упрочненная матрица, в значительной степени определяющая свойства материалов данного класса. Благодаря неорганической матрице обеспечивается высокая термостойкость материалов (более 1200°С) без термодеструкции, коксования и газовыделения, огнестойкость и абсолютная негорючесть, низкая электропроводность, а также хорошая механическая прочность. Также к достоинствам фосфостеклопластиков, по сравнению с керамическими материалами, следует отнести простоту технологии изготовления, не требующую высокотемпературного обжига изделий. По совокупности свойств данные материалы сочетают в себе многие достоинства керамических материалов и стеклопластиков на основе органических смол.

Активное развитие современной техники повышает требования к материалам, что обуславливает

необходимость проведения исследований по улучшению их свойств.

Свойства композиционных материалов на основе фосфатных матриц определяются в первую очередь видом связующего и технологией изготовления [1]. Отличительной особенностью фосфатных связующих, перед большинством неорганическими полимеров, является способность твердеть с образованием прочных структур при относительно низких температурах.

Следует сказать, что все алюмофосфатные связующие (АФС) характеризуются повышенными адгезионными и когезионными характеристиками. Липкость обусловлена сложной пространственной структурой водных растворов фосфатов алюминия, включающей гидроксилированные полимеры и комплексы. Основным недостатком АФС является склонность к кристаллизации [2]. Для увеличения сроков живучести в АФС вводят различные стабилизирующие компоненты. Наибольшее распространение в производстве материалов специального назначения, в том числе стеклопластиков, получили алюмохромфосфатные связующие (АХФС). Добавление хрома в АФС не только препятствует кристаллизации фосфатов, но и предотвращает выпадение продуктов гидролиза при небольших разбавлениях связующего водой, способствует набору прочности и стабилизации диэлектрических свойств при более низких температурах.

В процессе отверждения фосфатной матрицы происходит ряд химических превращений, сопровождающихся выделением газообразных продуктов реакций и воды [3]. Они удаляются из объема текстолита образуя поры. Для пластиков на основе алюмохромфосфатного связующего средняя пористость составляет 10-30 % об. Очевидно, что пористая структура отрицательно сказывается на механических свойствах материала. Кроме того, развитая внутренняя поверхность способствует усилению адсорбции воды из воздуха, что приводит к ухудшению характеристик. Управление пористой структурой фосфатных материалов можно осуществлять несколькими путями: подбором химического и гранулометрического состава дисперсной фазы, подбором скорости подъема температуры при отверждении, осуществлением отверждения в условиях атмосферного, избыточного давления или в вакууме. В качестве альтернативного способа упрочнения был предложен метод дополнительной пропитки отвержденного текстолита растворами связующего. Были подобраны оптимальные технологические параметры процесса: состав пропитывающего раствора АХФС, время пропитки и условия термообработки. Проведенные исследования показали высокую эффективность метода. Дополнительные пропитки фосфостеклопластика раствором АХФС позволяют повысить его прочность при изгибе более чем в два раза, при сохранении достигнутого уровня диэлектрических свойств.

В докладе приведены результаты экспериментов по синтезу фосфатных дисперсно-упрочнённых матриц позволившие повысить физико-механические свойства фосфостеклопластиков на основе алюмохромфосфатного связующего. Показаны результаты дифференциального термогравиметрического анализа связующих и объяснены физико-химические процессы при синтезе матрицы. Представлены результаты текстурных исследований микроструктур фосфатных матриц, дополненных дисперсными добавками. Представлены результаты исследований основных свойств получаемых материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

6. Сычев М.М. Неорганические клеи. Л.: Химия, 1986. – 152с.
7. Судакас Л.Г. Фосфатные вяжущие системы. СПб.: РИА «Квинтет», 2008.-260л.
8. Шаяхметов У.Ш. Деформация при нагревании и эволюция структуры безобжиговых материалов на фосфатных связующих. 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов, 2001 / Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук. – Уфа – С.14-39.

**********

## ВЛИЯНИЕ НАНЕСЕНИЯ ЗАЩИТНЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА КВАРЦЕВЫХ СТЕКЛОВОЛОКОННЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ

**Степко А.А., Дьяконов В.А., Пиянзина К.И., Пронин Б.Ф.**
*ОАО «Композит», Королёв, Россия*
*info@kompozit-mv.ru*

EFFECT OF APPLYING PROTECTIVE NANOSIZE COATINGS ON THE STRENGTH OF SILICA FIBER FILLERS

The report presents the research results of influence processing parameters on strength of composite

oxide-oxide materials. Research results of dynamic reduce of strength of silica glass fiber owing to high-temperature treatment are shown. The impact of protective barrier coatings on strength silica fiber and composite materials are shown. The comparison of technological parameters of material processing is carried out.

Основными армирующими наполнителями, применяемыми для производства композиционных материалов, являются волокнистые наполнители (непрерывные волокна, ткань, войлок, штапельное волокно). Среди армирующих наполнителей особо выделяется волокно из кварцевого стекла (> 99,8 SiO2) и продукты его текстильной переработки, поскольку данный вид наполнителей обладает наилучшей совокупностью высоких термомеханических и диэлектрических свойств [1]. Волокна из кварцевого стекла в нетронутом состоянии обладают высокой прочностью (4500-6000 МПа), что вероятно связано с ориентацией молекулярных групп в поверхностном слое вдоль направления вытяжки и «замороженной» структурой однородного высокотемпературного расплава в поверхностном слое. Однако при воздействии на поверхность волокон негативных факторов окружающей среды (пары воды, высокая температура, реагенты 2-го рода), прочность волокон из кварцевого стекла снижает на 1-3 порядка [2]. Различные волоконные наполнители, в том числе и кварцевое непрерывное волокно, в процессе своего производства покрывается защитными органическими составами – замасливателями на основе парафинов и эпоксидных связующих, одной из стадий производства КМ является удаление данной органической пленки. Наиболее эффективным методом удаления замасливателя является его высокотемпературное окисление.

В данной работе представлены результаты изучения влияния температурно-временных условий обработки кварцевого волоконного наполнителя на его прочностные свойства и изучен эффект от нанесения на его поверхность пленкообразующих растворов прекурсоров высокотемпературных оксидных соединений, хорошо зарекомендовавших себя в качестве защиты поверхности волокна от негативных факторов [2-4]. В ходе анализа оптимальных условий термического удаления замасливателя получены зависимости потери прочности волокон от параметров проведения процесса, что позволило оптимизировать режимы, способствующие увеличению прочности конечного КМ. Определен вклад в прирост прочности композиционного материала (КМ) за счет сохранения прочности наполнителя. А так же определено влияние внесения в матрицу КМ различных тугоплавких оксидных добавок.

Показано, что нанесение на поверхность волоконного наполнителя пленкообразующих растворов прекурсоров высокотемпературных оксидных соединений с последующим гидролизом и термообработкой, способно существенно повысить предел прочности наполнителя из кварцевого стекловолокна при растяжении в более чем в 3 раза относительно уровня прочности наполнителя без покрытия. Вместе с тем было изучено влияние внесения в состав матрицы высокотемпературных оксидных соединений на прочностные и диэлектрические свойства КМ. Определены оптимальные концентрации добавок и методы их внесения в армирующий каркас, позволяющие увеличить прочность КМ без существенного ухудшения диэлектрических характеристик.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

9. Гуртовник, И.Г. Радиопрозрачные изделия из стеклопластиков / И.Г. Гуртовник и др. / под общ. ред. В.И. Соколова. М.: Мир, 2003. - 368 с.

10. Асланова М. С. и др. Стеклянные волокна //М.: Химия. – 1979. – Т. 4. – №. 1. – С. 1.

11. Matejec V. et al. Effect of preparation of sol-gel coatings on the strength of optical fibres //Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 1995. – Т. 5. – №. 3. – С. 193-199.

12. Jung T. H., Subramanian R. V. Alkali resistance enhancement of basalt fibers by hydrated zirconia films formed by the sol-gel process //Journal of materials research. – 1994. – Т. 9. – №. 4. – С. 1006-1013.

**********

## К ВОПРОСУ О ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВАХ ПЕРСПЕКТИВНЫХ КМ

**Вагин В.П., Ташев В.П.**

*ОАО «Композит», Королев, Московская область, Россия*

*info@kompozit-mv.ru*

ON THE ISSUE OF THERMO-OXIDATIVE PROPERTIES OF PROMISING COMPOSITE MATERIALS

Vagin V.P., Tashev V.P.

Для исследования стойкости перспективных УККМ в условиях высокотемпературных окислительных газовых потоков был проведен ряд экспериментов на трубчатых образцах. Образцы

данной геометрии позволяют с инженерной степенью точности моделировать процессы в замкнутых контурах.

Для определения теплового потока при испытании трубчатых образцов материала использовался калориметр, основанный на решении стационарного уравнения теплопроводности для центральной части цилиндрического слоя трубчатого образца. Экспериментально было показано, что в специально подобранных условиях испытаний достигаются квазистационарные условия распределения температур. Таким образам, были проведены эксперименты с «горячим» калориметром для некоторого класса материалов с известным состоянием поверхности (химический состав и оптико-физические свойства), а также с известными температурными зависимостями теплофизических свойств.

Калориметр изготавливался из мелкоячеистого углерод-углеродного материала с известными теплофизическими свойствами с окислительностойким карбидкремниевым покрытием с известными оптико-физическими свойствами при высоких температурах. Теплопроводность такого тонкослойного покрытия, защищающего углерод от окисления, не учитывалась ввиду небольшой толщины (около 100-120 мкм).

Испытания проводились на электродуговой установке ОАО "Композит" УПИМ-200. Мощность источника питания плазмотрона ступенчато поднималась до момента появления дефекта покрытия и начала окисления углерода. На каждом установившемся режиме для центральной части добивались квазистационарного распределения температур, после чего фиксировалась внутренняя и наружная температуры поверхности образца с помощью термовизора и пирометра. Квазистационарный режим считался установившимся при изменении температур на внутренней и внешней поверхности калориметра менее 5-7%.

Значение плотности теплового потока для каждого квазистационарного режима работы калориметра оценивалось из решения задачи теплопроводности для цилиндрического слоя:

$$Q= (\lambda \cdot \Delta T)/(Ln(R_2/R_1) \cdot R_2) \quad , Вт/м^2 \qquad (1)$$

где Q, $Вт/м^2$ - плотность теплового потока; λ, Вт/м*К - теплопроводность материала калориметра; ΔT, °С - перепад температур на внутренней и внешней стенке калориметра; $R_1$, $R_2$, м - внутренний и наружный радиусы калориметра соответственно.

Полученная зависимость теплового потока была использована для определения режимов испытаний трубчатых образцов материалов с неизвестными теплофизическими характеристиками, однако имеющими аналогичные свойства поверхности.

Разработанный метод калориметрии на горячую поверхность исследуемых материалов переносится на другие типы (геометрию) образцов материалов, допускающий этот подход, полезен для изучения разнообразных процессов взаимодействия высокотемпературных газовых потоков с материалами и требует дополнительных исследований и верификации.

**********

## ПЕРСПЕКТИВНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ СПЕЦИАЛЬНЫХ ПЕКОВ В КАЧЕСТВЕ ПРЕКУРСОРА МАТРИЦЫ УУКМ

**Симачко А. И.[1], Лахин А. В.[1], Скудин В. В.[2]**

[1]*ОАО «Композит», Королев, Россия*

[2]*Российский химико-технологический университет им Д.И. Менделеева, Москва, Россия*

simachkoartem@rambler.ru

PERSPECTIVENESS OF APPLICATION OF SPECIAL IMPREGNATING PITCHES AS A PRECURSOR OF MATRIX OF CARBON-CARBON COMPOSITE MATERIAL.

В настоящее время углерод-углеродные композиционные материалы находят все большее применение в изделиях ракетно-космической, авиационной техники в качестве конструкционных и теплоизоляционных материалов благодаря комплексу уникальных характеристик, которыми они обладают, а именно высокая термостойкость и теплоэррозионный ресурс при температурах воздействия около 4000 °С, высокая прочность и регулируемая в широких пределах теплопроводность.

Одним из наиболее эффективных применяемых методов производства высокоплотных УУКМ является жидкофазная технология [1] пропитки армирующих углеродных преформ высокоуглеродистыми связующими и последующей термообработки пропитанных заготовок. В России качестве связующего компонента в данной технологии, в основном применяются

электродные среднетемпературные каменноугольные пеки, реже - высокотемпературные и их смеси, за рубежом применяются синтетические специальные пеки.

Применение электродных каменноугольных пеков по существующей жидкофазной технологии позволяет получать УУКМ с требуемыми свойствами, однако относительно неэффективные матрицеобразующие характеристик типовых пеков приводят к необходимости проведения большого количества циклов пропитки-термообработки для достижения требуемой плотности углеродного композита, а слабые коллоидные свойства типовых пеков не позволяют достигнуть требуемой адгезионной прочности на границе раздела наполнитель-матрица, что отрицательно сказывается на прочностных характеристиках материала. Стоит отметить, что в сложившейся на сегодняшний день противоречивой ситуации между необходимостью повышения эффективности технологии производства УУКМ, ростом требований к эксплуатационным характеристикам углеродных композитов в аспекте повышения ТТХ изделий на их основе, и невозможностью в полной мере удовлетворять эти требования, применяя существующую жидкофазную технологию изготовления УУКМ, применение типовых пеков приводит к увеличению количества брака.

Таблица 1 – свойства экспериментальных образцов УУКМ со схемой армирования 1D.

| Метод исследования, ед. изм. | Пек 1 | Пек 2 | Пек 3 | Пек 4 |
|---|---|---|---|---|
| Предел прочности при сжатии вдоль укладки волокна, $\sigma_c$, МПа | 317 | 242 | 244 | 323 |
| Модуль упругости при сжатии вдоль укладки волокна, $E_c$, ГПа | 153 | 206 | 143 | 219 |
| Предельная деформация при сжатии вдоль укладки волокна, $\varepsilon_c$, % | 0.21 | 0,15 | 0,18 | 0,15 |
| Предел прочности при сжатии поперек укладки волокна, $\sigma_c$, МПа | 31.6 | 43,8 | 41,2 | 65,5 |
| Модуль упругости при сжатии поперек укладки волокна, $E_c$, ГПа | 3.95 | 3,9 | 4,5 | 5,57 |
| Предельная деформация при сжатии поперек укладки волокна, $\varepsilon_c$, % | 1.02 | 1,36 | 1,09 | 1,24 |
| Максимальные нормальные напряжения при изгибе (оценка), $\sigma_и$, МПа | 357 | 395 | 403 | 433 |
| Модуль упругости при изгибе (оценка), $E_и$, МПа | 115 | 118 | 119 | 144 |
| Предел прочности при сдвиге, $\tau_{сдв}$, МПа | 18 | 19,7 | 19,7 | - |
| Предел прочности при растяжении (отрыве) поперек укладки волокна, $\sigma_р$, МПа | 5.77 | 4,09 | 4,19 | 4,24 |
| Модуль упругости при растяжении (отрыве) поперек укладки волокна, $E_р$, ГПа | 5.93 | 4,5 | 5,24 | 5,73 |
| Предельная деформация при растяжении, $\varepsilon_р$, % | 0.11 | 0,097 | 0,08 | 0,07 |
| Кажущаяся плотность, гидростатика ρ, г/см3 | 1.74 | 1,79 | 1,79 | 1,82 |
| Теплопроводность λ при 50 °С, Вт/(м·К), поперек укладки волокна | 15,7 | 22,1 | 21 | 15,7 |

Применение специальных каменноугольных пеков, по мнению авторов данной работы, позволит не только существенно сократить количество циклов пропитки-термообработки требуемых для достижения высокой плотности конструкционных УУКМ, но и повысить ФМХ и ТФХ свойства изготавливаемых материалов [2].

В рамках данной работы исследование перспективных видов каменноугольных пеков и физико-механических свойств УУКМ проводили на экспериментальных образцах углерод-углеродного композиционного материала, представляющих собой композиции из углепластиковых стержней, образующих схему армирования 1D, и углеродной матрицы на основе различных типов каменноугольного связующего. Для сравнения результатов выбран экспериментальный образец УУКМ на основе электродного среднетемпературного пека марки «Б» ГОСТ 10200 производства ОАО «Губахинский Кокс».

Анализ кинетики уплотнения экспериментальных образцов УУКМ показал существенно более высокую скорость насыщения экспериментальных образцов, пропитываемых специальными пеками – до 30 %, кроме того применение специальных среднетемпературных пеков в установленных режимах термообработки привело к формированию хорошо графитирующейся углеродной матрицы в образцах УУКМ, что также способствовало увеличению прочности и теплопроводности вдоль укладки армирующего компонента экспериментальных углеродных композитов. Также, в результате анализа свойств коксов [3], полученных термообработкой специальных пеков в аналогичных режимах, имеют повышенную механическую прочность при сжатии по сравнению коксом, полученным из типового пека. Прирост прочности достиг 50 %, что также положительно сказалось на прочности экспериментальных образцов УУКМ.

Основные ФМХ и ТФХ характеристики экспериментальных образцов УУКМ представлены в таблице 1.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Ю.Г. Бушуев, М.И. Персин, В.А. Соколов, Углерод-углеродные композиционные материалы. – М.: Металлургия, 1994. – 128 с.

2. Т.В. Комарова, С.В. Вержичинская, Углеродные материалы. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2012. – С. 40-50.

3. Т.В. Бухаркина, Н.Г. Дигуров, Химия природных энергоносителей и углеродных материалов. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 1999. – 195 с.

**********

## ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И СТРУКТУРЫ ОРГАНОМОРФНЫХ КОМПОЗИТОВ

**Богачев Е. А.**

*ОАО «Композит», Королев Московской обл.*

*eug-bogatchev@mail.ru*

STRUCTURAL FEATURES OF ORGANOMORPHIC COMPOSITES

Bogachev E.A.

Organomorphic composites (OC) which have reinforcing carcass of pyrolized pressed polymer fibers [1, 2] possess a number of properties unattainable for conventional composites. Coherence within the biomorphic carcasses during and after pyrolysis is provided by natural components (chemical cellulose, hemicelluloses, lignin etc.) presence [3]. Cohesion within the porous OC-preforms is formed by autohesion between organic fibers of polyacrylonitrile, polycarbosilane or polysilazane for a long low-temperature pyrolysis stage. These diffusive contacts are inherited until the preforms completely change to the nonorganic state under the constant pressure. All the ways to increase elementary polymer fibers contact's number (preliminary needle-punching, Spunlace) aid to the OC-carcass coherence, however, there exists a minimum thickness which is need to offer three-dimensional preform strength.

Shrinkage and constant pressure during pyrolysis leads to higher organomorphic preform's microuniformity as compared to the reinforcing carcasses of the conventional high temperature composites. The microuniformity allows to use OC instead of isostatical graphite and metals in a number of the thermo loaded application.

Органоморфные композиционные материалы (ОКМ), армирующий каркас которых получен на

основе консолидированных полимерных волокон, прошедших пиролиз [1, 2], обладают рядом свойств, недостижимых для композитов на тканой или нитяной основе. В биоморфных каркасах связность при переходе из органического в углеродное состояние обеспечивается природными компонентами (целлюлоза, гемицеллюлозы, лигнин и т.д.) [3]. Когезия пористых преформ ОКМ является следствием аутогезионного взаимодействия органических волокон полиакрилонитрила, поликарбосилана или полисилазана в ходе длительного низкотемпературного этапа пиролиза в местах их диффузионного контакта, который в условиях постоянного давления наследуется вплоть до полного перехода преформы в неорганическое состояние. Любые способы увеличения частоты контактов элементарных полимерных волокон друг с другом (предварительное иглопробивание, гидросплетение) способствуют большей связности каркаса ОКМ, однако существует минимальная толщина, необходимая для обеспечения прочности трехмерного каркаса.

Сочетание усадки и давления в ходе пиролиза приводит к большей микрооднородности органоморфных преформ по сравнению с армирующими каркасами существующих высокотемпературных композитов, позволяет использовать ОКМ взамен изостатического графита и металлов в ряде теплонагруженных изделий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Богачев Е.А., Елаков А.Б., Белоглазов А.П. и др. // Патент РФ №2620810 от 29.05.2017.
2. Богачев Е.А. // Заявка на патент РФ №2018103144 от 29.01.2018.
3. Б.Н. Уголев. Древесиноведение и лесное товароведение: Учебник. М.: ГОУ ВПО МГУЛ, 2007. 351 с.

**********

## ПРОБЛЕМЫ И ПУТИ ИХ РЕШЕНИЯ ПРИ КЛАССИФИКАЦИИ И СТАНДАРТИЗАЦИИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН, ПРИМЕНЯЕМЫХ В КОНСТРУКЦИЯХ РАКЕТНО-КОСМИЧЕСКОЙ ТЕХНИКИ

**Волков В. С., Гаврючин Е. Ю.**
ОАО «Композит», Королев, Московской обл., Россия
*info@kompozit-mv.ru*

## PROBLEMS AND WAYS OF THEIR DECISIONS WHEN CLASSIFICATION AND STANDARDIZATION OF COMPOSITE MATERIALS BASED ON CARBON FIBERS IN THE DESIGN OF ROCKET-SPACE EQUIPMENT

Volkov V.S., Gavryuchin E. Y.

Показаны проблемы при классификации и стандартизации композиционных материалов на основе углеродных волокон в конструкциях ракетно-космической техники и выдвинуты предложения по пути их решения

Problems are shown in the classification and standardization of composite materials based on carbon fibers in the designs of rocket and space technology and proposals are made on the way to their solutions

Конструкционные и теплонагруженные композиционные материалы на основе углеродных волокон получили широкое распространение не только в конструкциях ракетно-космической техники различных стран [1, 2, 3, 4] в виде углекомпозитов (полимерных композитов на основе углеродного волокна), углерод-углеродных и углерод-керамических композитов. Однако данные композиты только недавно стали объектами стандартизации на национальном уровне на территории Российской Федерации [4, 5, 6].

Анализ зарубежного опыта и стандартов показывает, что основой для понимания предметов, понятий и определений для композитов является создание единых терминов и их определений, на основе которых построена система стандартов и классификация композитов.

Существующая система классификации рассматриваемых композитов на национальном уровне не имеет четко определенной структуры, однако ее можно представить, если провести анализ действующих стандартов, в виде следующей схемы, которая представлена на рисунке 1.

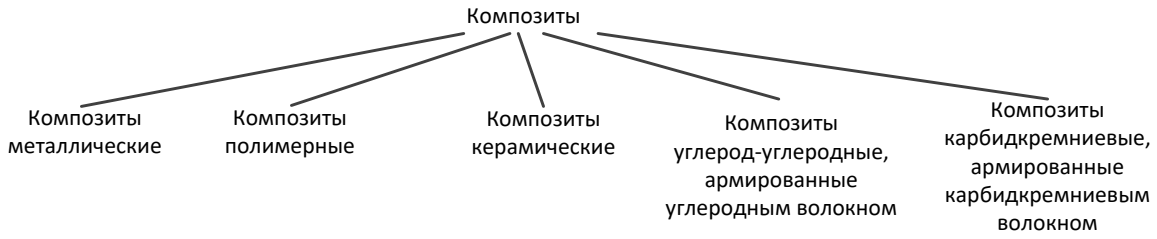



Рис. 1 - Схема классификации композитов в национальных стандартах Российской Федерации

Как видно из рисунка 1, керамоматричные композиты, в том числе и на основе углеродных волокон, не рассматриваются как отдельный класс композитов.

Следует отметить, что для углерод-углеродных композитов, армированных углеродным волокном, использованы термины и определения для полимерных композитов. Терминологический анализ показывает, что нет однозначного понимания предметов, понятий и определений в действующих стандартах на рассматриваемые композиты, как их классификации.

Выявленные проблемы противоречат целям и задачам стандартизации, что в первую очередь может привести к заблуждению потенциальных потребителей, сопоставимости результатов испытаний, совместимости и взаимозаменяемости, сокращения сроков разработки и повышения качества такой продукции.

В качестве возможных путей решения для достижения основных целей и задач стандартизации является гармонизация национальных и зарубежных стандартов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. ECSS Secretariat. Space engineering. Report ECSS-E-HB-32-20 Parts 5A – 8A. European Cooperation for Space Standardization, Noordwijk, The Netherlands. http:// www.ecss.nl/wp-content/uploads/handbooks/ecss-e-hb/ECSS-E-HB-32-20_Part5A.pdf (доступ 17.03.18)

2. ECSS Secretariat. Space engineering. Report ECSS-E-HB-32-20 Parts 6A – 8A. European Cooperation for Space Standardization, Noordwijk, The Netherlands. http:// www.ecss.nl/wp-content/uploads/handbooks/ecss-e-hb/ECSS-E-HB-32-20_Part6A.pdf (доступ 17.03.18)

3. Department of defense handbook. Composite materials handbook. Volume 5. Ceramic matrix composites (MIL-HDBK-17-5) U.S. Army Research Laboratory, Weapons and Materials Research Directorate. http:// http://snebulos.mit.edu/projects/reference/MIL-STD/MIL-HDBK-17-5.pdf (доступ 17.03.18)

4. ГОСТ Р 56465-2015 Системы космические. Материалы неметаллические на основе керамоматричных и углерод-углеродных композиционных материалов, применяемые в составе жидкостных ракетных двигателей малой тяги (ориентации и коррекции импульсов). Классификация. Номенклатура показателей

5. ГОСТ Р 57970-2017 Композиты углеродные. Углеродные композиты, армированные углеродным волокном. Классификация

6. ГОСТ 33742-2016 Композиты полимерные. Классификация

**********

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОДОЛЬНОГО КОЭФФИЦИЕНТА ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ СТЕРЖНЕЙ

**Магнитский И.В., Пономарев К.А., Пронин И.Б., Тащилов С.В.**

*ОАО «Композит», Королев, Московская область, Россия*

info@kompozit-mv.ru

DETERMINATION OF THE LONGITUDINAL THERMAL CONDUCTIVITY COEFFICIENT OF CARBON-CARBON RODS

Magnitsky I.V., Ponomarev K.A., Pronin I.B., Taschilov S.V.

The longitudinal coefficient of thermal conductivity of carbon-carbon rods on air was measured. An apparatus, based on the Kohlrausch method and the power offset method was created for the measurements.

The proposed method and the equipment were verified on samples of tungsten-rhenium alloys and carbon-polymer rods.

Целью работы являлась экспериментальная оценка величины продольной теплопроводности компонента углерод-углеродного композиционного материала – стержней, извлеченных из натурной заготовки.

Для определения продольной теплопроводности стержней был использован метод Кольрауша [1], заключающийся в нагревании образца электрическим током и измерении разности температур и потенциалов в середине и на концах образца. Измерения проводились на воздухе для приближения к рабочим условиям материала. При обработке методом сдвига мощности учитывались конвективные тепловые потери через боковую поверхность.

Для реализации метода Кольрауша была сконструирована и изготовлена оснастка, состоящая из охлаждаемых токоподводов с источником питания и системы измерения температуры и падения напряжения на активном участке исследуемого стержня.

Для отработки метода и оценки корректности измерения продольной теплопроводности стержней были проведены испытания на образцах проволоки из вольфрам-рениевых сплавов с известной теплопроводностью [2]. Также проводилась отработка на образцах углепластиковых стержней. Проведенные эксперименты показали, что выбранный метод подходит для определения продольной теплопроводности токопроводящих стержней. Результаты измерения теплопроводности проволоки из вольфрам-рения и сравнение их со справочными данными показало приемлемую точность измерения и хорошую повторяемость.

На отработанной схеме были проведены измерения для углерод-углеродных стержней, извлечённых из натурной заготовки УУКМ. Полученные результаты использованы для структурного моделирования теплового поведения стержневых композитов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Карслоу Г., Егер Д. Теплопроводность твердых тел. М.: Наука, 1964. – 486 с.

2. Temperature dependence of thermal conductivity in W and W–Re alloys from 300 to 1000K / T. Tanabe, C. Eamchotchawalit, C. Busabok, S. Taweethavorn, M. Fujitsuka, T. Shikama // Materials Letters 57 (2003) 2950-2953.

**********

## РЕЖИМЫ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НОВЫХ ОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ КАК ФАКТОР ВЛИЯЮЩИЙ НА СВОЙСТВА КОНЕЧНЫХ ИЗДЕЛИЙ.

**Кошельков И.И., Дьяконов В.А., Тимофеев А.Н.**

*ОАО «Композит», Королёв, Россия*

*info@kompozit-mv.ru*

## THE MECHANICAL MACHINING MODES FOR NEW OXIDE COMPOSITES AS A FACTOR OF INFLUENCING THE PROPERTIES OF FINAL PRODUCTS

Koshelkov I.I., Dyakonov V.A., Timofeev A.N.

The comparative analysis of durability and wear of various tool materials in processing of new oxide composite materials with high operational characteristics has been carried out in this Thesis. The influence of heating in the cutting zone on the quality of the surface layers of products when the material is in the direct contact with the tool is demonstrated.

The depth penetration analysis and concentration of the worn-out particles of tool material in the body of the manufactured part has been carried out to measure the level and stability of dielectric characteristics of products at operation using the methods of electronic microscopy and atomic and emission spectroscopy. There is an example given on the way of choosing the tools and the most efficient machining modes in order to obtain high quality products while processing oxide composite materials.

Стремительное развитие и применение новых оксидных композиционных материалов, а также высокие требования к изготавливаемым их них изделиям, требуют выбора специализированного обрабатывающего оборудования и внедрения оптимизированных процессов механической обработки материалов.

Для минимизации погрешностей механической обработки материалов, обеспечения требования

КД и качества конечных деталей, особенно при изготовлении изделий сложной геометрической формы, необходимо правильно выбрать методы и технические средства производства. Они должны способствовать минимизации основных геометрических погрешностей, которые возникают на различных стадиях реализации технологического процесса. Твердость компонентов, входящих в состав большинства оксидных материалов, накладывает серьезные ограничения на выбор обрабатывающих инструментов. Специфичной особенностью оксидных диэлектрических материалов являются высокие требования по чистоте изготавливаемых изделий, что не допускает загрязнений изготавливаемых изделий инструментальной пылью и накладывает запрет на использование смазочно-охлаждающих жидкостей.

При неверном подборе инструментального материала может возникнуть как быстрый износ инструмента и, как следствие, снижение качества поверхности детали и её загрязнение, а при неверном подборе режимов резания на обработанной поверхности детали могут возникнуть микротрещины, сколы и другие дефекты, которые могут привезти к разрушению детали в процессе дальнейшей эксплуатации.

В ОАО «Композит» организован специализированный производственный участок полного цикла изготовления изделий из диэлектрических оксидных композиционных материалов. В настоящее время накоплен значительный опыт выбора оборудования и оптимизации режимов обработки материалов.

В данной работе проведен сравнительный анализ стойкости и износа различных инструментальных материалов при обработке новых оксидных композиционных материалов с высокими эксплуатационными характеристиками. Показано влияние нагрева в зоне резания материала, находящейся в непосредственном контакте с инструментом, на качество поверхностных слоёв изделий.

С применением методов электронной микроскопии и атомно-эмиссионной спектроскопии проведен анализ глубины проникновения и концентрации изношенных частиц инструментального материала в тело изготавливаемой детали, влияющих на уровень и стабильность диэлектрических характеристик изделий при эксплуатации. Приведен пример выбора инструментальных средств и определения оптимальных режимов механической обработки оксидного композиционного материала с целью получения изделий высокого качества.

**********

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ УЛЬТРАВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА С МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКОЙ МАТРИЦЕЙ ДО И ПОСЛЕ ГАЗОДИНАМИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ

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

*ОАО «Композит», Королев, Московская область, Российская Федерация*

Osinkina.v.a@gmail.com

## DEVELOPMENT OF STRUCTURE OF ULTRA HIGH TEMPERATURE COMPOSITE MATERIAL WITH METAL-CERAMIC MATRIX BEFORE AND AFTER ABLATION TESTS

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

*JSC Kompozit, Korolyov, Moscow region, Russian Federation*

В ОАО «Композит» разработан новый подкласс керамоматричных композиционных материалов – ультравысокотемпературные композиционные материалы на основе углеродных волокон с металлокерамической матрицей. Подкласс материалов получил название УВКМ, и представлен материалами структуры C/(SiC-MeC-Me) и C/(MeC-Me), где Me – это Zr или Hf. Рецептуре C/(SiC- ZrC-Zr) присвоена марка УВКМ-1. Материал изготавливается из пористых заготовок на основе углеродных волокон методом пропитки реакционно-активным расплавом (в зарубежной литературе – RMI) [1].

Газодинамические испытания материала УВКМ-1 проводили на плазмотронах УПИМ-200 (ОАО «Композит»), ВГУ4 (ИПМех РАН) и стенде Ц16 (ЦИАМ) с достижением температуры на поверхности ~ 2750 °С.

В данной работе представлены результаты анализа структуры композиционного материала УВКМ-1 до и после газодинамических испытаний, показаны границы эффективного применения материала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Paul A., Binner J., Vaidhyanathan B. UHTC composites for hypersonic applications. / Ultra-high temperature ceramics. Materials for extreme environment applications. // Wiley – 2014. – P. 144

**********

## ВЛИЯНИЕ ТЕРМОЦИКЛИРОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА БИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ ТИТАНОВЫЙ СПЛАВ ВТ14-СТАЛЬ 12Х18Н10Т

**Медведев Д.А., Кляцкин А.С., Денисов В.Н., Бутрим В.Н., Логачева А.И., Махина Д.Н., Силис М.И.**

*Открытое акционерное общество «Композит»*

***info@kompozit-mv.ru***

THE INFLUENCE OF THERMOCYCLING ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF TITANIUM ALLOY AND STAINLESS STEEL BIMETALLIC JOINT

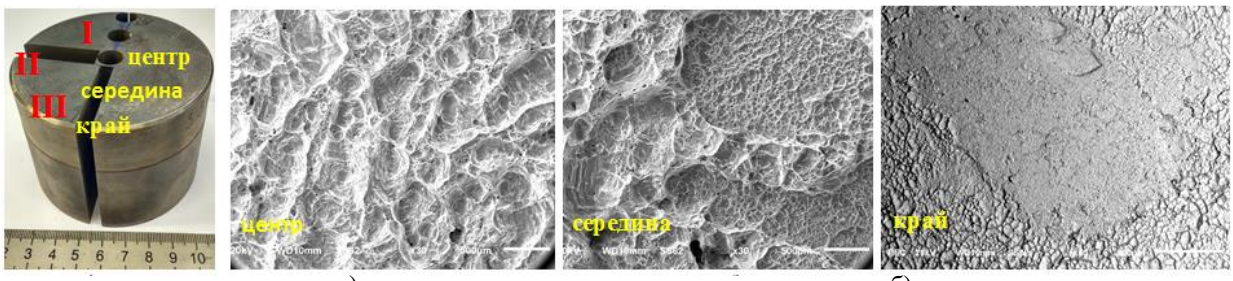
В настоящее время при создании сварных конструкций ответственного назначения из титановых сплавов и стали, в частности, титановых шар-баллонов, в качестве переходных элементов используются биметаллические переходники титановый сплав-сталь. ОАО «Композит» разработана технология изготовления заготовок биметаллических переходников (ЗБП) способом диффузионной сварки (ДС) в условиях горячего изостатического прессования (ГИП) через промежуточные слои ниобия и меди.

При изготовлении шар-баллонов необходимо проведение технологических отжигов для снятия остаточных напряжений после сварки плавлением составных частей шар-баллона, при этом нагревам также могут подвергаться и биметаллические переходники.

В настоящей работе исследовали влияние термоциклирования на структуру и свойства ЗБП титановый сплав ВТ14-сталь 12Х18Н10Т Ø85х60мм (рис. 1а) после одного, двух, трех и пяти нагревов по режиму: нагрев в вакууме со скоростью 5°С/мин до температуры 500°С, далее со скоростью 3°С/мин до температуры 700°С, выдержка 1ч, охлаждение с печью. Кроме того, одну ЗБП термообработали по аналогичному режиму с выдержкой 6 часов с целью оценки влияния времени выдержки на структуру и свойства заготовки.

Из-за различия в ТКЛР составных частей ЗБП при нагреве происходит деформация наименее прочной составляющей ЗБП – медной прослойки. Важно отметить, что как при нагреве, так и при остывании ЗБП, напряжения, возникающие в медной прослойке в центральной части незначительны, но постепенно возрастают по радиусу от центра к краю.

Установлено, что после одного отжига ЗБП существенных изменений в структуре медной прослойки не происходит. Однако, уже после двух термоциклов характер разрушения образца II при изгибе меняется (рис. 1б): в зоне образца, отвечающей центральной части ЗБП, излом вязкий, ямочный, у края - чередуются участки мелкоямочного рельефа и участки микрорасслоений со сглаженной поверхностью. В середине образца излом смешанный, состоящий из крупных и мелких ямок. С увеличением количества термоциклов доля ямочного излома в образцах II постепенно уменьшается, а площадь микрорасслоений увеличивается.




а) б)

Рис. 1 – а) схема вырезки из ЗБП заготовок под образцы для: испытаний на растяжение – I; испытаний на изгиб – II; металлографических исследований – III; б) фрактограммы излома образца II после 2-х термоциклов и испытаний на изгиб

В центре ЗБП микроструктура меди не изменяется в зависимости от количества циклов нагрева (рис. 2). После одного термоцикла на краю заготовки появляется рекристаллизованные зерна, вытянутые вдоль границы медь-сталь. После двух термоциклов такие зерна видны в середине заготовки, а у края они смыкаются, образуя условную прослойку толщиной 30-40 мкм (ширина диффузионной зоны медь – сталь) в виде блоков зерен. После двух термоциклов на краю ЗБП вдоль этой прослойки по границам зерен образуются поры и микроотслоения, а после трех – микроотслоения видимые на световом микроскопе (показано стрелкой на рис.2). После пяти циклов отслоение становится сплошным и распространяется примерно на 2/3 части радиуса от края ЗБП.

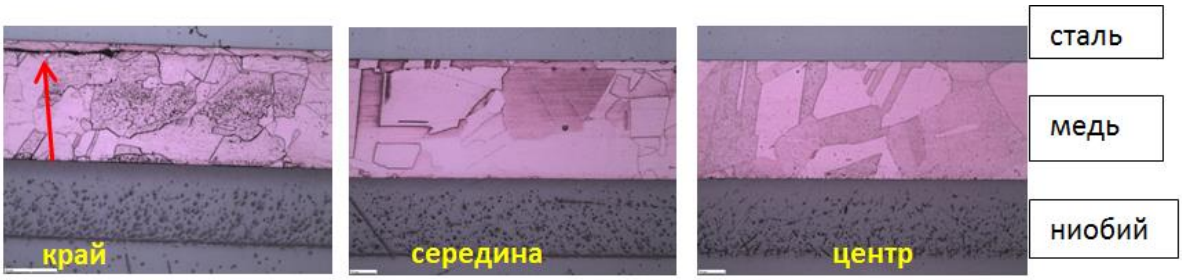



Рис. 2 – Микроструктура медной прослойки ЗБМ в зоне соединения после трех термоциклов

Временное сопротивление разрыву образцов, вырезанных из центра ЗБП, практически равно исходным значениям (примерно 480 МПа) после всех режимов термоциклирования, включая один нагрев с 6 часовой выдержкой. С увеличением количества термоциклов прочность биметаллического соединения уменьшается от центра к краю ЗБП (рисунок 3).

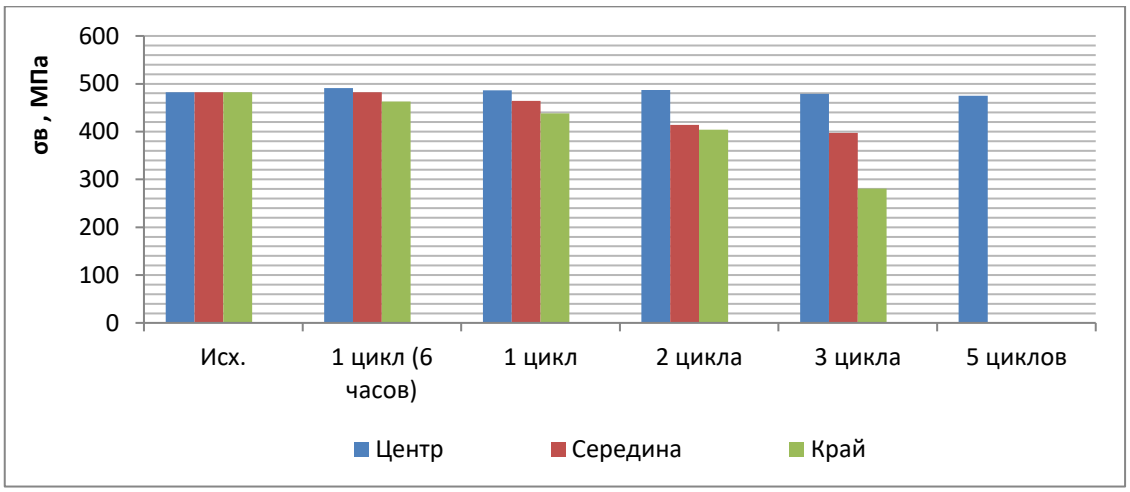



Рис. 3 – Зависимость прочности различных зон ЗБП от количества термоциклов

**Выводы**

1. Термоциклирование заготовки биметаллического прерходника титановый сплав ВТ14-сталь 12Х18Н10Т из-за различного ТКЛР титанового сплава, меди, ниобия и стали приводит к изменению микроструктуры медной части. После первого цикла в диффузионной зоне медь-сталь медной прослойки у края заготовки появляется слой рекристаллизованного мелкого зерна в виде блоков толщиной 30-40 мкм. При увеличении количества циклов область с такой структурой распространяется внутрь заготовки.
2. С увеличением количества термоциклов, в медной прослойке биметаллической заготовки образуются участки микрорасслоений по границе диффузионной зоны медь-сталь и непосредственно меди.
3. Механические свойства заготовки биметаллического переходника с увеличением количества термоциклов снижаются от центра к краю вследствие увеличения суммарной площади микрорасслоений.

**********

# ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ МНОГОМАСШТАБНОЙ ПОРИСТОЙ СРЕДЫ НА КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ПРОЦЕССА ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ КАРБИДА КРЕМНИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ МОНОМЕТИЛСИЛАНА

**Ларионов Н.В.**

*ОАО «Композит» г.Королев, Россия*

*info@kompozit-mv.ru*

EVALUATION OF THE INFLUENCE OF PARAMETERS OF A MULTIPLE POROUS MEDIUM ON THE KINETIC LAWS OF THE PROTECTION OF THE PROCESS OF CHEMICAL DEPOSITION OF SILICON CARBIDE FROM THE GAS PHASE OF MONOMETHYLSILANE

Применение углерод-керамического материала (УККМ) C/SiC для изготовления теплонагруженных деталей перспективно в различных областях техники, таких как ракетное и авиационное двигателестроение, ракетостроение и других областях, где имеется воздействие высоких температур (1700 $^0$C) и окислительных сред. Одним из методов получения УККМ является метод, основанный на газофазной инфильтрации реагента в пористую заготовку из углерод-углеродного композиционного материала (УУКМ) и его пиролизе с осаждением твердого осадка SiC на внутренней поверхности пор [1]. Наряду с преимуществами, которые могут быть обеспечены за счет применения данного метода, следует заметить, что, до настоящего времени метод требует развития с учетом разнообразия промышленно выпускаемых типов пористых заготовок, способов их формирования и применяемых для этого реагентов. Здесь также негативную роль играют длительность процесса, малый КПД, высокая чувствительность к параметрам, что делает процесс малоиспользуемым для широкого применения и лишь необходимым для особо ответственных термически нагруженных деталей, используемых в агрессивных средах. К этому следует добавить, что достижение высоких характеристик получаемого материала требует обеспечения оптимальных параметров в ходе осуществления процесса уплотнения подложек газофазно осаждаемым карбидом кремния.

Одной из проблем на пути к достижению высоких характеристик материала является отсутствием эффективной методики отработки процессов химического осаждения газофазной инфильтрации. Сложность заключается в отсутствии эффективной универсальной модели пористой среды, в многообразии пористых сред, сложности протекания процесса, поскольку пористая среда претерпевает изменения в процессе [2]. Очевидно, что ввиду этого постоянно поддерживаемые параметры в различные моменты времени оказывают различное влияние на протекание процесса, которое может быть далеко не оптимальным, поскольку закон изменения характеристик пористой среды требует отдельного изучения. Таким образом, для заданного момента времени процесса не существует соответствия между параметрами процесса и состоянием пористой среды.

Настоящая работа посвящена проведению исследования кинетики газофазного процесса уплотнения пористых УУКМ-заготовок карбидокремниевой матрицей. Исследование основано на наблюдении протекания процесса при постоянных его параметрах, определению особенностей протекания для различных типов подложек. Подход, примененный в данной работе, основан на построении и анализе, в том числе статистическом, включая тренд-анализ, функциональных временных зависимостей характеристик процесса, изменения в ходе процесса характеристик исследуемых подложек и производных от них величин. Анализ результатов с применением моделей и гипотез был направлен на выяснение роли каждого установленного факта для каждой из полученных характеристик подложек [3].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Ковалевский Н.Н., Рогайлин М.И., Фарберов И.Л.//Химия твердого топлива.-№2.-1970.-с.141.

2. Тимофеев А.Н. Расчетно-теоретическая оценка глубины проникновения реакций по осаждению пиролитическ //Известия ВУЗов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.-№3.-2012.-с.41.

3. Москалев П.В., Шитов В.В. Математическое моделирование пористых структур. -М.: «Физматлит».-2007.

**********

# СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ И РАСЧЁТНЫХ МЕТОДОВ КАК СПОСОБ ПОВЫШЕНИЯ ТОЧНОСТИ И КОРРЕКТНОСТИ ОПТИМАЛЬНОГО ПРОЕКТИРОВАНИЯ КОНСТРУКЦИЙ ИЗ УУКМ

**Миронихин А.Н.**
*ОАО «Композит», Королев, Московская область, Россия*
info@kompozit-mv.ru

IMPROVEMENT OF EXPERIMENTAL AND CALCULATING METHODS AS A METHOD OF INCREASING ACCURACY AND CORRECTNESS OF OPTIMUM DESIGNING OF STRUCTURES FROM UUKM

Развитие вычислительной техники и структурных моделей деформирования композиционных материалов (КМ) способствовали повышению интереса к задачам оптимального проектирования конструкций из композитов. Возможность использования большого числа варьируемых параметров, характеризующих геометрию конструкции и структуру КМ, большого количества ограничений, накладываемых на проектируемую конструкцию, сложность применяемых для описания поведения конструкции математических моделей, учитывающих анизотропию и неоднородность свойств материалов, нелинейность и нестационарность процессов нагружения, обуславливают разработку КМ, наиболее полно отвечающих предъявляемым к конструкции требованиям. В то же время КМ, в частности, углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ) обладают повышенными разбросами экспериментально определяемых значений физико-механических свойств. В связи с этим снижается эффективность вычислений, исследование задачи оптимального проектирования в детерминированной постановке становится некорректным. Таким образом, при постановке и решении задач оптимального проектирования конструкций из УУКМ, для которых характерны высокие разбросы физико-механических свойств, целесообразно использование стохастических моделей [1, 2].

Предложена постановка задачи оптимального проектирования конструкций из УУКМ, позволяющая учитывать влияние разбросов механических свойств УУКМ на оптимум конструкции. Получена количественная оценка, связывающая неопределённость в задании упругих и прочностных свойств материалов и надежность проектируемых конструкций. Проведено сравнение детерминированного и стохастических подходов в задачах оптимизации конструкций из КМ.

Другой отличительной особенностью конструкций из УУКМ является функционирование в условиях воздействия высоких температур (до 2500 °С и выше), при неравномерном нагреве с высоким темпом. При проведении расчётов необходимо располагать полным набором упругих и прочностных свойств УУКМ в широком диапазоне температур. До настоящего времени в ОАО «Композит» не было устройств и соответствующих методик, позволяющих проводить прямые измерения деформационных и упругих свойств рассматриваемых материалов при высоких температурах. Оценка упругих свойств УУКМ при высоких температурах проводилась с использованием косвенных методов пересчёта с учётом податливости нагружающей системы.

Разработан высокотемпературный экстензометр, позволяющий проводить прямые измерения деформационных и упругих свойств УУКМ при высоких температурах. При этом решены следующие задачи: предложен способ крепления экстензометра на образце, обеспечивающий удовлетворительный контакт экстензометра с образцом при высоких температурах, спроектирована принципиальная схема устройства и определены его основные конструктивные параметры, разработана электрическая схема устройства. Отработка высокотемпературного экстензометра проводилась последовательно, на каждом этапе отработки были удовлетворены предъявляемые к устройству требования. Также в данной работе представлены результаты экспериментального определения с использованием созданного экстензометра модуля упругости модельного УУКМ со схемой армирования 4Д-Л при высоких температурах (до 2000 °С).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1.Ермольев Ю.М. Методы стохастического программирования. Главная редакция физико-механической литературы изд-ва «Наука», 1976, 240 с.

2.Юдин Д.Б. Математические методы управления в условиях неполной информации. М., «Сов. радио», 1974, 400 с.

**********

# ПОЛУЧЕНИЕ СФЕРИЧЕСКИХ МИКРОПОРОШКОВ ИЗ ПЕРСПЕКТИВНОГО СПЛАВА НА ОСНОВЕ NiAl И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В ТЕХНОЛОГИИ СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО ПЛАВЛЕНИЯ

**Капланский Ю. Ю.[1], Левашов Е.А. [1], Пацера Е. И. [1] Самохин А. В.[2]**

[1] *Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», , Москва, Россия,*
*ykaplanscky@mail.ru*

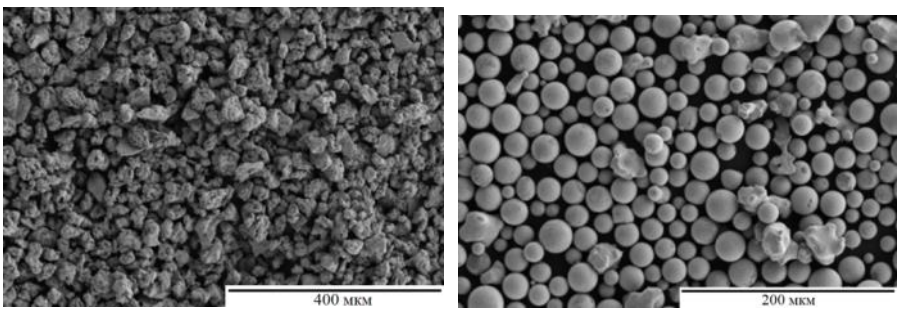
[2] *Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия*

PRODUCTION OF SPHERICAL MICROPOWDERS OF THE PROMISING NiAl-BASED ALLOY AND THEIR APPLICATION IN THE SELECTIVE LASER MELTING TECHNOLOGY

Разработка современных турбореактивных двигателей требует применения в их конструкции принципиально новых материалов, способных длительно работать в окислительных средах при температурах до 1300 °С, а также отличающихся повышенными, относительно никелевых суперсплавов, удельными характеристиками прочности. Перспективным материалом-основой для создания жаропрочных сплавов нового поколения является моноалюминид никеля (NiAl). NiAl обладает уникальным комплексом физико-механических свойств: высокой температурой плавления, теплопроводностью, модулем Юнга, а также имеет относительно низкую плотность и отличную стойкость к окислению при температурах свыше 1000 °С [1]. Однако, большинство гетерофазных сплавов на основе NiAl обладают относительно высокой крекинг восприимчивостью при комнатной температуре, что существенно ограничивает их применение в аэрокосмической промышленности. Аддитивные технологии способны обеспечить технологический прорыв в применении гетерофазных сплавов на основе NiAl. Наиболее технически совершенными являются технологии электронно-лучевого плавления и селективного лазерного плавления. Указанные технологии в качестве исходного материала используют узкофракционные микропорошки (10-50 мкм), характеризующиеся высокой степенью сферичности, химической однородностью, низким содержанием растворенного кислорода (менее 0.2 %), отсутствием пор и сателлитов [2].

В работе предложена технология получения сферических микропорошков сплава NiAl-Cr(Co, Hf), основанная на элементном высокотемпературном синтезе из механически активированной реакционной смеси элементов. Продукт синтеза – пористые брикеты измельчают до порошка крупностью менее 100 мкм и классифицируют с выделением целевой фракции 20-45 мкм. Затем классифицированный порошок обрабатывают в потоке термической плазмы с целью увеличения насыпной плотности и текучести порошка.

Сфероидизацию синтезированного микропорошка проводили на плазменной установке с электродуговым плазматроном постоянного тока, разработанной в ИМЕТ РАН. В качестве плазмообразующего газа использовали смесь аргона с водородом (до 17 об. %). Исходный порошок (Рис. 1а) характеризовался осколочной формой частиц со средним размером 38,4 мкм, показателем D50 ~33 мкм, низкой текучестью и насыпной плотностью 2,35 г/см$^3$. После плазменной обработки (Рис. 1б) порошок приобретает сферическую форму с насыпной плотностью 3,75 г/см$^3$, текучестью 21 сек. Средний размер частиц составлял 28 мкм, а показатель D50 = 26 мкм. По данным химического анализа содержание примесей кислорода и азота не превышает 0,12 и 0,0017 масс %, соответственно.




а б

Рис. 1 – Морфология (а) исходного и (б) сфероидизированного микропорошка

Консолидацию сферических микропорошков из сплава на основе NiAl проводили на установке SLM 280 фирмы SLM Solution (Германия), оснащенной 400 Вт YLR-волоконным лазером. Мощность

лазера варьировали от 70 до 300 Вт при скорости сканирования на каждом значении мощности от 200 до 900 см/сек. В результате были получены образцы размером 10x10x10 мм (Рис. 2).

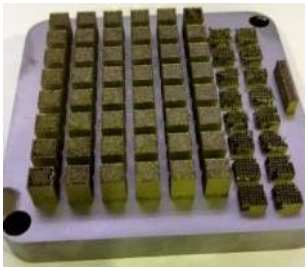


Рис. 2 – Образцы, построенные по разным режимам процесса SLM

В ходе параметрических исследований процесса SLM были определены оптимальные режимы построения поддержек и их геометрия, режимы построения изделий. Результаты микроструктурных исследований на сканирующем электронном микроскопе, данные пикнометрии и гидростатического взвешивания показали, что оптимальный режим SLM обеспечивает получение изделий с относительной плотностью более 98% и отсутствие трещин, как правило образующихся под действием высоких термических напряжений при скорости охлаждения ~$10^6$ К/сек.

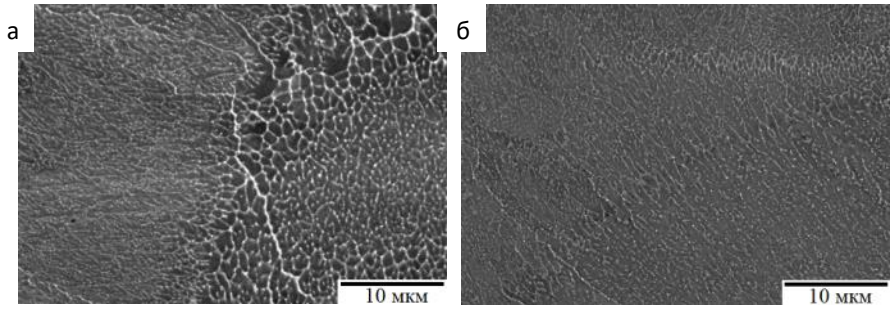



Рис. 3 – Микроструктура SLM- образцов из сплава на основе NiAl: (а) исходная, (б) после ВТО

В ходе микроструктурных исследований (Рис. 3а) установлено, что SLM- образцы имеют характерную дендритную структуру. Размер дендритных ячеек NiAl составлял 0.5 – 1 мкм. Между дендридами кристаллизуется вырожденная эвтектика $Cr(Co)_e$ в виде непрерывных прослоек толщиной менее 0.3 мкм, внутри которых выделяются упрочняющие наночастицы твердого раствора Hf и фазы Гейслера $Ni_2AlHf$. Данный тип микроструктуры обусловлен неравновесной кристаллизацией микрообъемов расплава при SLM [3]. Результаты исследований механических характеристик сплава методом измерительного наноиндентирования показали, что твердость (H) = 8,8 ГПа, модуль Юнга (E) = 183 ГПа, упругое восстановление (R) = 42 %.

Термовакуумная обработка SLM- образцов в результате рекристаллизации привела к со-направленному с вектором остаточных напряжений, возникших в процессе SLM, росту зерен и гомогенизации структуры. При этом отмечено увеличение механических свойств: H = 9,3 ГПа, E = 183 ГПа, R = 32 %. Уменьшение величины упругого восстановления указывает на повышение пластичности материала в результате релаксации остаточных напряжений.

*Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы», уникальный идентификатор проекта RFMEFI57817X0260, соглашение № 14.578.21.0260.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

[1]. Liu E., Jia J., Bai Y., Wang W., Gao Y. Study on preparation and mechanical property of nanocrystalline NiAl intermetallic // Mater. Des. 53 (2014) 596–601.

[2]. Yap C.Y., Chua C.K., Dong Z.L., et al. Review of selective laser melting: Materials and applications // Appl. Phys. Rev. 2 (2015) 21.

[3]. Kaplanskii Yu.Yu., Zaitsev A.A., Levashov E.A., Loginov P.A., Sentyurina Z.A. NiAl based alloy produced by HIP and SLM of pre-alloyed spherical powders. Evolution of the structure and mechanical behavior at high temperatures // Mater. Sci. Eng. A. 717 (2018).

**********

# НОВОЕ ПОКОЛЕНИЕ НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СВЯЗОК ДЛЯ АЛМАЗНОГО РЕЖУЩЕГО ИНСТРУМЕНТА: МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ДЕФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ

**Логинов П.А., Сидоренко Д.А., Воротыло С., Левашов Е. А.**
*НИТУ «МИСиС», Москва, Россия*
*pavel.loginov.misis@list.ru*

NEW GENERATION OF METALLIC BINDERS WITH HYBRID NANOREINFORCEMENT FOR DIAMOND CUTTING TOOLS: MECHANICAL PROPERTIES AND DEFORMATION BEHAVIOR

Loginov P.A., Sidorenko D.A., Vorotilo S., Levashov E. A.

The potential of metallic -based nanocomposites as binder for diamond cutting tools was investigated. The various nanoreinforcing agents (WC, hBN nanoparticles and carbon nanotubes) and their combinations were embedded into metallic matrices and their mechanical properties were determined in experiments. The wear resistance of diamond tools with metallic binders modified by various nanoreinforcements was estimated. 3D multilevel computational model of the tool binder with hybrid nanoscale reinforcements was developed, and applied for the structure-properties analysis of the binder. Metallic binders with hybrid nanoreinforcement demonstrated the highest mechanical properties and also the highest wear-resistance.

Одним из актуальных направлений развития алмазного инструмента является разработка новых экономически эффективных составов связок и методов их получения [1]. Традиционно кобальт считается лучшим материалом для изготовления связок благодаря комплексу высоких механических свойств и износостойкости, а также способности надежно удерживать зерна алмаза в рабочем слое [2]. Тем не менее, его дороговизна и токсичность вынуждают производителей инструмента искать другие материалы, на основе которых возможно получение связок с аналогичными характеристиками [3]. В настоящее время данная проблема решается благодаря применению низкокобальтовых или бескобальтовых сплавов на основе железа, никеля и меди – материалов, близких к кобальту по физическим, химическим и механическим свойствам [4,5]. Одним из перспективных материалов для алмазного инструмента, способного с высокой производительностью обрабатывать высокопрочные и абразивные материалы (бетон, огнеупоры), являются сплавы в системе Fe-Co-Ni (с содержанием кобальта не более 15 %).

В ряде работ [6,7] показана возможность существенного повышения свойств связок за счет введения в них наночастиц. Они могут увеличивать прочность (WC, $ZrO_2$), предохранять алмаз от графитизации (углеродные нанотрубки), повышать износостойкость за счет снижения коэффициента между связкой и обрабатываемым материалом (гексагональный нитрид бора hBN). В данной работе предпринята попытка создать связку, модифицированную различными типами наночастиц одновременно и, таким образом, задействовать несколько возможных механизмов усовершенствования алмазного инструмента.

Проведена оптимизация химического состава на примере перспективной связки Fe-Co-Ni. Исследовано влияние концентрации никеля на физико-механические свойства. При этом соотношение железа и кобальта в них оставалось постоянным. Зависимость предела прочности при изгибе и твердости от концентрации никеля имеет экстремальный вид с максимумом при концентрации никеля 2 %. Упрочнение связки в данном случае вызвано растворением значительной части никеля в железной матрице.

Для определения диапазонов концентраций наночастиц WC, hBN и углеродных нанотрубок, необходимых для упрочнения, была разработана многоуровневая компьютерная модель. В ней учитывались структура и механические свойства исходной связки, размеры, геометрия и механические свойства наночастиц, а также влияние наночастиц на средний размер зерна матрицы. Установлено, что введение наночастиц WC, hBN в матрицу приводит к возникновению полей упругих напряжений в прилегающих областях связки, превосходящих в 70-100 раз объем наночастиц. Углеродные нанотрубки (при отсутствии агломератов из них) не вносят упругих искажений в матрицу. На основании проведенных теоретических расчетов для дальнейшего получения и исследования наномодифицированных образцов были выбраны оптимальные концентрации наночастиц.

Для введения наночастиц в порошковые смеси и их равномерного распределения в объеме были использованы планетарные центробежные мельницы (ПЦМ) марок «МПП-1» (центробежный фактор 28 g) и «Активатор-2s». При исследовании фазового состава и структуры полученных порошковых

смесей установлено, что обработки в ПЦМ в течение 3 минут достаточно для того, чтобы наночастицы были распределены равномерно и не образовывали агломератов. Данным методом была изготовлена серия наномодифицированных смесей. Из них методом горячего прессования были получены компактные образцы и исследованы их механические и трибологические свойства. Установлено, что введение гибридное модифицирование позволяет повысить предел прочности при изгибе на 15 % (с 1500 до 1750 МПа). Основной причиной упрочнения является уменьшение среднего размера зерен, так как вводимые наночастицы препятствуют протеканию рекристаллизации.

Для сравнения износостойкости исходной и наномодифицированной связок проведены трибологические испытания по схеме «стержень-диск» при следующих условиях: прикладываемая нагрузка 2 Н, максимальная скорость 10 см/с, контртело – шарик диаметром 3 мм из спеченного $Al_2O_3$, пробег 214 м (5 000 циклов). Установлено, что гибридное наномодифицирование связки позволяет повысить износостойкость в 4 раза.

Для исследования деформационного поведения исходных и наномодифицированных связок проведены in situ механические испытания в колонне просвечивающего электронного микроскопа. Испытания на растяжение проводились с помощью держателя Hysitron PI 95 Picoindenter и устройств «Push-to-pull». Анализ результатов (кривых «нагрузка-перемещение») выполнен с использованием программы Hysitron TriboScan 10. Для данных испытаний фокусированным ионным пучком были изготовлены образцы гантелевидной формы длиной 2.5 мкм, шириной 0.8 – 1 мкм с плоским сечением. Образцы были приготовлены таким образом, чтобы в них содержались 2-3 наночастицы на расстоянии не менее 100 нм друг от друга и от края образца. Показано, что предел прочности составил 2300 МПа, что в 2 раза выше, чем при проведении испытаний на растяжение по стандартной методике. Разрушение в процессе испытаний носило пластичный характер. Анализ излома образца показал, что трещина проходила по границам зерен матрицы. Таким образом, несмотря на создаваемые вокруг наночастиц поля упругих напряжений, они не являются местами зарождения трещин.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 17-79-20384.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. J. Konstanty. Sintered diamond tools: trends, challenges and prospects // Powder Metallurgy. – 2013. – Vol. 56. – Iss.3. – P. 184-188.

2. J. Konstanty. Powder Metallurgy Diamond Tools. Oxford: Elsevier, 2005. – 152 p.

3. H.C.P. Oliveira, S.C. Cabral, R.S. Guimarães, M. Filgueira. Is Ni a Good Substitute for Co in PM Diamond Cutting Tools? // Materials Science Forum. – 2010. – Vol. 660-661. – P. 363-369.

4. A. Romanski, J. Konstanty, W. Ratuszek. New Fe-Ni and Fe-Mn Powders Used in Manufacturing Diamond Tools // Applied Mechanics and Materials. – 2013. – Vol. 431. – P 3-7.

5 S. Tan, X. Fang, K. Yang, L. Duan. A new composite impregnated diamond bit for extra-hard, compact, and nonabrasive rock formation // Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2014. – Vol. 43. – P. 186–192.

6. D.A. Sidorenko, A.A. Zaitsev, A.N. Kirichenko, E.A. Levashov, V.V. Kurbatkina, P.A. Loginov, S.I.Rupasov, V.A. Andreev. Interaction of Diamond Grains with Nanosized Alloying Agents in Metal–matrix Composites as Studied by Raman Spectroscopy // Diamond Relat. Mater. 2013, 38, 59–62.

7. P. Loginov, L. Mishnaevsky Jr., E. Levashov, M. Petrzhik. Diamond and cBN hybrid and nanomodified cutting tools with enhanced performance: Development, testing and modeling // Mater. Des. 2015, 88, 310–319.

**********

## ОБОСНОВАНИЕ МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОДУЛЯ УПРУГОСТИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ.

**Верещака А.В., Чеклецов А.А., Шаньгин К.В., Камышев А.Б.**

*ОАО «Композит», Королев, Московская область, Россия*

*info@kompozit-mv.ru*

SUBSTANTIATION OF MEASUREMENT METHOD SHEAR MODULUS OF COMPOSITE MATERIALS

Vereshchaka A. V., Chekletsov A.A., Shangin K.V., Kamyshev A.B.

В настоящее время при определении физико-механических характеристик на сдвиг путем проведения физического эксперимента имеются значительные расхождения с результатами математического моделирования. В особенности такого параметра как *модуль сдвига* [1]. Так как традиционные методы расчета основаны на приближённо-аналитических подходах, в которых предполагается, что в матрице и волокнах возникает однородное напряжённо-деформированное состояние и форма компонентов принимается приближенной. Существенной сложностью при испытании на сдвиг образцов по методу Иосипеску является обоснование геометрии образца и соблюдение точности изготовления, что усложняется с увеличение числа рабочих плоскостей [2]. Также актуальной является исключения влияния межслоевого сдвига при испытании полимерных композиционных материалов со структурой 2 D. В связи с этим проводиться исследование с использованием различного измерительного оборудования и разработка новой оснастки, а именно:

1. Применение тензорезистивных наклеиваемых датчиков с различной базой и чувствительностью
2. Применение различных схем подключения к тензоизмерительному комплексу
3. Изменение частоты регистрации сигналов
4. Испытания по методу Иосипеску с различным количество рабочих плоскостей
5. Разработка оснастки с возможностью применения при высоких и сверхвысоких температурах (эскиз прилагается, рис.1)
6. Разработка оснастки, исключающей влияние межслоевого сдвига при испытании ПКМ со структурой 2D. (рис. 2)
7. Проведение испытаний.
8. Математическое моделирование эксперимента
9. Сопоставление результатов математического и физического эксперимента

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Лаптев М. Н., Адамов А. А. «Сравнение методик определения упругих и прочностных характеристик полимерных композиционных материалов при разных видах нагружения» г. Пермь, 2012.

2. Арнаутов А. К.» Оценка возможности использования несимметричного изгиба балки с V-образным вырезом для испытания на сдвиг многомерных материалов» Механика полимеров, №6,1991 г.

**********

## ВЫБОР МАТЕРИАЛОВ И ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ НАГРЕВАТЕЛЕЙ ЗЕРКАЛ КОСМИЧЕСКОГО ТЕЛЕСКОПА УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ДИАПАЗОНА

**Алексеев С.В.[1], Баженова О.П.[1], Демина В.Д.[1], Рыжиков И.А.[2], Гусев А.В.[2], Богачев В.А.[1]**

*[1] АО «НПО Лавочкина», Химки, Россия*

*[2] Институт теоретической и прикладной электродинамики РАН, Москва, Россия*

*metall@laspace.ru*

THE CHOICE OF MATERIALS AND MANUFACTURING TECHNOLOGIES HEATERS ULTRAVIOLET SPACE TELESCOPE MIRRORS

Alekseev S.V., Bazhenova O.P., Demina V.D., Ryzhikov I.A., Gusev A.V., Bogachev B.A.

For correct operation of the optical system must be consistency geometric dimensions of its constituent elements and to ensure a minimum level of deposited sediment on its own outer atmosphere of the spacecraft (the deposition takes place primarily on cold surfaces). Thus, the question arises of heaters for the development of the telescope mirrors, providing uniform heating them in a predetermined temperature range.

At the same time, the main task in the development of these heaters is the hard choice of materials for the manufacture of the nature of the evolution of gas, since this type of heater is located in the immediate vicinity of the telescope mirrors, and the fallout from such objects fall on the mirror surface in the first place. Since the telescope operates in the ultraviolet spectrum, even a small gas emission from the elements, which are close to the mirror, the telescope would expose the threat of job: on the mirror of a thin, invisible to the human eye, the film, which will be reflected UV radiation from the mirror. Therefore, special requirements apply to molecular contamination in the choice of material and design of the heater.

В настоящее время идет разработка международного проекта «Спектр-УФ» («Всемирная

космическая обсерватория – ультрафиолет», ВКО-УФ). Задача этого космического аппарата – исследование Вселенной в ультрафиолетовом (УФ) диапазоне (110 - 320 нм), который недоступен для наблюдений с использованием наземных инструментов.

В состав космического аппарата входит телескоп Т-170М с большой разрешающей способностью, основной рабочий инструмент ВКО-УФ для работы в ультрафиолетовом участке электромагнитного спектра. Телескоп оснащён главным зеркалом диаметром 1,7 м и вторичным - 0,4 м, спектрографами и камерами для построения высококачественных изображений в видимом и УФ диапазоне.

Для корректной работы оптической системы необходимо как постоянство геометрических размеров элементов ее составляющих, так и обеспечение минимального уровня осаждаемых продуктов собственной внешней атмосферы космического аппарата (осаждение происходит первоначально на холодные поверхности). Таким образов, встает вопрос разработки нагревателей зеркал телескопа, обеспечивающего равномерный их подогрев в заданном температурном диапазоне.

Одновременно, главной задачей при разработке данных нагревателей стал жесткий выбор материалов для изготовления по характеру газовыделения, так как этот тип нагревателей находится в непосредственной близости от зеркал телескопа, и продукты газовыделения от таких объектов попадают на поверхность зеркала в первую очередь. А так как телескоп работает в ультрафиолетовом спектре, то даже небольшое газовыделение из близко находящихся от зеркал элементов, подвергнет угрозе работу телескопа: на зеркале образуется тонкая, невидимая человеческому глазу, пленка, которая не даст отразиться ультрафиолетовому излучению от зеркала. Допустимое теоретически возможное загрязнение (пленка на зеркале) для удовлетворительной работы телескопа составляет не более $1\times10^{-7}$ г/см$^2$. Поэтому при выборе материала и конструкции нагревателя особые требования предъявляются к газовыделению составляющих материалов.

Так как композиции, используемые ранее, на основе органических материалов имеют повышенное газовыделение, стало необходимым проработать возможность изготовления электрических нагревателей многослойного пленочного типа на основе неорганических материалов, изготовленных таким образом, что бы окончательная композиция обеспечивала минимальное газовыделение.

Было принято решение, что конструкция нагревателя должна представлять собой металлическую высокотеплопроводную подложку для равномерного распределения температурного поля, на которую последовательно нанесены тонкие слои диэлектрика, токопроводящего слоя и окончательного диэлектрического защитного слоя.

Помимо минимального газовыделения, материалы нагревателя должны обладать близкими коэффициентами линейного расширения, стабильностью удельного сопротивления ρ, т.е. низкий температурный коэффициент ТКρ. Токопроводящий слой должен иметь постоянные характеристики во времени. Материалы нанесенных слоев должны иметь хорошую адгезию к подложке.

В процессе работы были опробованы и испытаны разные варианты композиций. В результате проведенных испытаний были получены и проанализированы электрические характеристики опытных образцов. С учетом технологичности изготовления была выбрана определенная композиция, отработана технология её изготовления.

Приведены результаты автономных испытаний нагревателей по исследованию влияния пониженного давления и высоких и низких температур.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

6. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. Справочник. Физические величины. М.: Энергоатомиздат - 1991. – 1234 с.

7. С.С. Горелик, М.Я. Дашевский. Материалы для производства изделий электронной техники. М.: Высшая школа - 1987. – 575 с.

8. Б.В. Ткачук, В.М. Колотыркин. Получение тонких полимерных пленок из газовой фазы. М.: Химия -1977. – 585 с.

9. Н.Г. Дроздов, Н.В. Никулин. Электроматериаловедение. Учебник для проф.-техн. учебных заведений и подготовки рабочих на производстве. Изд. 4-е, перераб. и доп. М.: Высшая школа - 1973. -312 с.

10. С.С. Горелик, М.Я. Дашевский. Материаловедение полупроводников и диэлектриков: Учебник для вузов. М.: Металлургия -1998. -547 с.

**********

**РАЗРАБОТКА ПРЕДЛОЖЕНИЙ ДЛЯ СИНТЕЗА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ СПОСОБНЫХ К СГОРАНИЮ ПОСЛЕ ВЫПОЛНЕНИЯ МИССИИ**

**Трушляков В.И., Иордан Ю.В., Давыдович Д.Ю.**
*Омский государственный технический университет, Омск, Россия*
*vtrushlyakov@mail.ru*

DEVELOPMENT THE PROPOSALS FOR SYNTHESIS OF COMPOSITE MATERIALS CAPABLE OF COMBUSTION AFTER THE IMPLEMENTATION OF THE MISSION

Valeriy Tryshlyakov, Yuliya Iordan, Denis Davidovich

There is a large class of practical problems when, after the target task, there is a need to eliminate the design of a particular technical system, for example, by burning it. Now in this direction a set of researches is carrying out. There is a need to conduct research in the field of creating new polymers having the effect of self-destruction for use in outer space, the earth's atmosphere, etc. with the subsequent development of scientific bases for the creation of self-liquidating materials to create on their basis the relevant structures of polymer structural materials.

Имеется значительный класс практических задач, когда после выполнения целевой задачи возникает необходимость полной ликвидации конструкции конкретной технической системы, например, путём её сжигания. В качестве примера можно привести специальное оборудования вооружения и военной техники, отделяющиеся элементы ступеней ракет космического назначения (РКН), такие как межступенные отсеки, створки головных обтекателей. Указанные элементы конструкций РКН падают на поверхность Земли в специально отведенные районы падения. Эти районы падения занимают значительные площади и приводят к необходимости решения экологических, экономических и социальных проблем в соответствующих административно-хозяйственных субъектах [1].

Возникает необходимость проведения исследования в области создания новых полимеров, обладающих эффектом самоликвидации для применения в условиях открытого космоса, атмосферы Земли и т.д. с последующей разработкой научных основ создания самоликвидирующихся материалов.

В настоящее время в этом направлении проводятся исследования, например, в работе [2] предложен способ разрушения конструкции космического аппарата из титана, с последующим её сгоранием при входе в плотные слои атмосферы.

В работах [3,4] предложен нагрев конструкций межступенных отсеков, створок головных обтекателей РКН, изготовленных из полимерных композиционных материалов (ПКМ) до температуры воспламенения, с последующим их горением при движении на атмосферном участке траектории спуска. Нагрев конструкции до температуры воспламенения осуществляется за счёт сжигания самогорящих энергетических материалов.

Для обеспечения заданных теплофизических и прочностных свойств в конструкциях оболочек всех перспективных головных обтекателей используют трёхслойные материалы [5].

Исследования, проведённые в [6] показали существенные проблемы, связанные со сжиганием алюминия, который является мощным горючим, но при условии мелкодисперсного порошка.

В работе [7] показана возможность создания горючих тонких плёнок, из которых можно разработать заполнитель с соответствующими теплофизическими и прочностными свойствами аналогичных применяемому алюминиевому сотовому заполнителю.

В настоящей работе изложены теоретические и экспериментальные исследования, в результате которых сформулированы рекомендации для синтеза перспективных композиционных материалов, которые включают в себя: а) сохранение заданных прочностных характеристик, соизмеримых с существующими ПКМ; б) теплофизических свойств, обеспечивающих возможность их сжигания с меньшими энергетическими затратами; в) сохранение технологии изготовления и эксплуатационных характеристик.

*Исследования выполнены при поддержке гранта Российского научного фонда по проекту: «Разработка научно-технических основ сжигания отделяющихся элементов конструкций ракет космического назначения с целью снижения площадей районов их падения» Соглашение № 16-19-10091 от 18.05.2016 г.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. *Авдошкин, В.В., Аверкиев Н.Ф., Ардашов А.А. и др.* Проблемные вопросы использования трасс

запусков космических аппаратов и районов падения отделяющихся частей космического назначения. СПб.: ВКА имени А.Ф. Можайского, 2016. 372 с.

2. *Monogarov K. A., Pivkina A. N., Grishin L. I. et al.* // Acta Astronautica. 2017. V. 135. P. 69.

3. *Trushlyakov V., Zharikov K., Dron M. et al.* // 7th Europ. Conf. for Aeronautics and Space Sciences (EUCASS-7). 2017. Milano. Italy. July 3 – 5.

4. *Trushlyakov V., Shatrov Ya., Lempert D. et al.* // Pat. 2581636. 2016. 13 с.

5. ОСТ 92-51-56-90. М.: ИПК Изд-во стандартов. 1990.

6. *Зарко В.Е., Корчагин М.А., Кискин А.Б. и др.* // Динамика систем, механизмов и машин. 2016. Т. 3. № 1. С. 253.

7. *Clark B., Zhang Z., Christopher G. et al.* // J Mater Sci. 2017. 52: P. 993.

**********

## ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КОМПОЗИТНЫХ НАНОПОРОШКОВ W-NI-FE В ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЛАЗМЕ ЭЛЕКТРОДУГОВОГО РАЗРЯДА И СФЕРОИДИЗАЦИЯ ГРАНУЛ НА ИХ ОСНОВЕ

**Фадеев А.А., Самохин А.В., Синайский М.А., Алексеев Н.В., Пахило-Дарьял И.О., Литвинова И.С., Цветков Ю.В.**

*Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, Россия*

*fadeevandrei@gmail.com.*

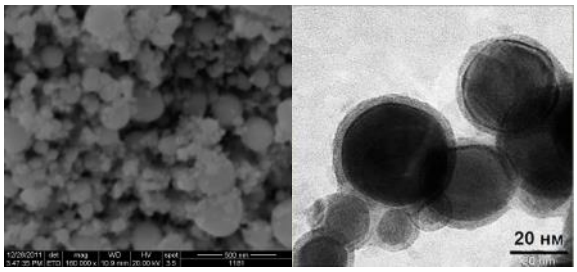
PLASMA CHEMICAL SYNTHESIS OF W-NI-FE COMPOSITE NANOPOWDERS IN DC ARC PLASMA TORCH AND SPHEROIDIZATION OF THEIR GRANULES

Fadeev A.A., Samokhin A.V., Sinaisky M.A., Alekseev N.V., Pahilo-Daryal I.O., Litvinova I.S., Tsvetkov Y.V.

Synthesis of nanopowders of metal systems W (90 mass %)-Ni-Fe is carried out in flow thermal plasma generated in DC arc plasma torch. The derived products consist of nanoparticles with a size in a range of 10-300 nm, specific surface area (SSA) varying in the range 4 – 8 $m^2/g$. Nanoparticles have mainly spherical form. The results of HR-TEM show that there is a covering in thickness of metals (Ni-Fe) of an order of units of the nanometers on the surface of tungsten nanoparticles. In a thermal plasma process carried plasma spheroidization microgranules composite nanopowders system W-Ni-Fe.

Плазмохимический синтез в потоке термической плазмы электродугового разряда является одним из наиболее универсальных и эффективных способов получения нанопорошков элементов, их неорганических соединений и композиций [1]. возможностей плазмохимического синтеза нанопорошков с новейшими технологиями аддитивного производства позволят Одним из возможных приложений метода плазмохимического синтеза нанопорошков является получение нанокристаллических тяжелых псевдосплавов системы W-Ni-Fe (W – 90-97 мас. %) с повышенными эксплуатационными характеристиками изделий на их основе, предназначенных, в частности, для использования в условиях высоких статических и динамических воздействий [2]. При этом термическая плазма также является эффективным инструментом для осуществления процессов плазменной сфероидизации порошков металлов и сплавов [3]. Сочетание стадий плахмохимического синтеза нанопорошков и плазменная сфероидизации гранул на их основе позволят получать исходное сырье для применения в аддитивных машинах для создания изделий на их основе с повышенными физико-механическими и эксплуатационными характеристиками.

Выполнены исследования синтеза наноразмерных композитов W (90 мас.%) – Ni (7 мас.%) – Fe (3 мас. %) при восстановлении смеси порошков оксидов металлов (WO3 + Ni2O3 + Fe2O3) в потоке водородно-азотной плазмы (20 об. % водорода) в плазменном реакторе с ограниченным струйным течением. Энтальпия потока смеси азотно-водородной плазмы 8 кВтч/м3, полезная мощность плазмотрона 12 кВтч. Расход исходного сырья составлял 0,18 кг/ч, при этом выход годного по продукту составлял 98%. По результатам электронной микроскопии (TEM, SEM) конечный продукт W-Ni-Fe состоит из наночастиц с размером в диапазоне от 10 до 300 нм (рис. 2а). Удельная поверхность нанапорошков 4-8 м2/г. Наночастицы имеют преимущественно сферическую форму. На поверхности частиц имеется покрытие толщиной порядка единиц нанометров (рис. 2б), являющееся сплавами Ni-Fe. Содержание общего кислорода в полученных нанопорошках 1.5 мас. %. Дополнительная стадия термохимиеской обработки в водороде позволяет снизить содержание кислорода до 0.009 мас.%.




а б

Рис.1 Микрофотографии (SEM, TEM) нанопорошка W-Ni-Fe (а, б).

Для получения сфероидизированных металлических порошков системы W-Ni-Fe использовали плазменную установку, разработанную в Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН. Сфероидизация порошков системы W-Ni-Fe в плазменной установке ИМЕТ РАН основана на интенсивном нагреве исходных частиц, подаваемых в плазменный поток транспортирующим газом, их плавлении и приобретении каплями расплава сферической формы за счет сил поверхностного натяжения. В качестве исходного сырья для плазменной сфероидизации использовались гранулы, полученные в результате микрогранулляции нанопорошков системы W-Ni-Fe на ситах с размером ячеек 50 и 80 мкм с использованием органической связки, последующей сушке при 100ºС, удаление органической связки при 300ºС и выделении фракции с размером частиц от 63 до 100 мкм на ситах (Рис. 1а). В качестве плазмообразующего газа использовалась смесь аргона и 20 об.% водорода. В качестве транспортирующего газа использовали аргон (Ar). Энтальпия потока смеси аргоно-водородной плазмы 3 кВтч/м$^3$.

На рисунке 2 представлены результаты сравнение порошков исходного сырья (а, б) и продукта после плазменной обработки (в, г), полученные с помощью электронной сканирующей (SMA) микроскопии.

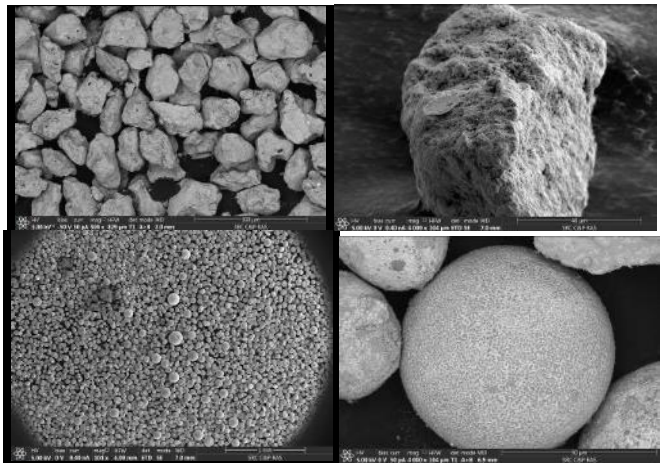


Рис.2 Результаты SMA исходных микрогранул металлического порошка системы W-Ni-Fe (а, б), после плазменной обработки (в, г), Versa 3D.

На рисунке 3 представлены результаты микроскопического исследования шлифов исходных микрогранул W-Ni-Fe и частиц после плазменной обработки. Внутренняя структура частиц после обработки однородна, поры отсутствуют. Элементы Ni и Fe равномерно распределены в W матрице.

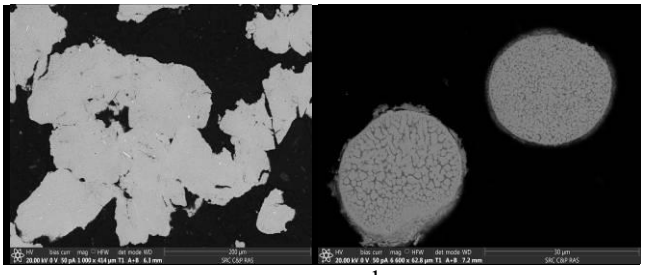


Рис.3. Результаты микроскопического исследования шлифов исходных микрогранул W-Ni-Fe (а) и частиц после плазменной обработки (б).

В ходе исследования показана возможность проведения процесса плазмохимического синтеза нанопорошков компонентов псевдосплавов системы W-Ni-Fe с последующим процессом плазменной сфероидизации их микрогранул.

*Работа выполнялась по государственному заданию № 007-00129-18-00, программе Президиума РАН 56П.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Lu Jia, Francois Gitzhofer Nano-Particle Sizing in a Thermal Plasma Synthesis Reactor, Plasma Chem Plasma Process (2009) 29, pp. 497–513.

2. В.Н.Чувильдеев, А.В.Нохрин, Г.В.Баранов, А.В.Москвичева, Ю.Г.Лопатин, Д.Н.Котков, Ю.В.Благовещенский, Н.А.Козлова, С.В.Шотин, Д.А.Конычев, А.В.Пискунов. Исследование структуры и механических свойств нано- и ультрадисперсных механоактивированных вольфрамовых псевдосплавов, Физика твёрдого тела, Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского, 2, (2010), с. 47–59.

3. А.В. Самохин, А.А. Фадеев, М.А. Синайский, Н.В. Алексеев, Ю.В. Цветков, О.А. Аржаткина. Получение порошков высоколегированного сплавасо сферической формой частиц из ультрадисперсныхкомпонентов, Металлы, 4 (2017), с. 12-19.

**********

## МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАЦИОНАЛЬНЫХ РЕЖИМОВ ОТВЕРЖДЕНИЯ ОЛИГОМЕРНЫХ КЛЕЕВ И СВЯЗУЮЩИХ

**Чэнь Янян, Пье Пху Маунг, Марычева А. Н., Малышева Г.В.**
**Chen Yanyan, Pie Phu Maung, Marycheva A. N., Malysheva G. V.**
*МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия*
malyin@mail.ru

METHODOLOGY FOR DETERMINING RATIONAL OPERATION MODES OF OLIGOMER ADHESIVES AND BINDERS

The purpose of this work was the experimental determination of the thermophysical properties of the oligomeric binder in a different aggregate state and the modeling of the kinetics of the process of their heating.

Качество изделий из полимерных композитов, независимо от технологии их изготовления, формируется на каждой операции. Операция отверждения является завершающей и относится к наиболее энергоемким, так как требует продолжительного нагрева. При отверждении олигомерных клеев и связующих материал последовательно проходит две стадии. На первой имеет место возникновения полимерной сетки, на второй ее окончательное формирование. Эти две стадии отделены друг от друга точкой гелеобразования, которая характеризуется значениями температуры и времени. Точное определение точки гелеобразования является очень важным при разработке технологического процесса отверждения и поэтому исследования кинетики процессов гелеобразования имеют большое и теоретическое, и практическое значение. Важность этой проблемы становиться еще больше, если решаются вопросы разработки технологии формования крупногабаритных изделий, изготовленных из гибридных армирующих материалов.

Для моделирования кинетики процесса нагрева и отверждения необходимо знать значения теплопроводности и теплоемкости всех используемых материалов, в том числе и связующего, которое последовательно переходит из жидкого состояния в гелеобразное и далее в твердое.

Целью настоящей работы было экспериментальное определение теплофизических свойств олигомерного связующего в различном агрегатном состоянии и моделирование кинетики процесса их нагрева.

**Методика исследования**

Для оценки температуры и времени гелеобразования использовался динамомеханический анализатор марки DMA 242 E Artemis. Теплопроводность и теплоемкость оценивались по ГОСТ 23630,1-79. Моделирование проводилось в программном продукте Femap NX Nastran.

В качестве объектов исследования использовались эпоксидные клеи и связующие на основе эпокси-дианової смолы марки ЭД-20. В качестве отвердителей использовались аминные и ангидридные материалы, которые позволяли проводить отверждение эпоксидной смолы при

комнатной температуре (аминные отвердители) и при повышенных температурах (ангидридные отвородители). Выбор объектов исследования был связан с их очень широким распространением при изготовлении деталей из стекло- и углепластиков самого широкого назначения.

В результате проведенных экспериментальных исследований установлено, что при переходе эпоксидного олигомера из жидкого состояния в гелеобразное и далее в твердое имеет место уменьшение теплоемкости на 32 % и повышение теплопроводности более чем в 3 раза. Полученные данные были использованы для моделирования кинетики процесса нагрева. Разработана математическая модель, аналогичная размерам образца, использованного для экспериментального определения температуры и времени гелеобразования и выполнен расчет значений температур.

Установлено, что при повышении скорости нагрева температура гелеобразования увеличивается и время начала гелеобразования уменьшается. Это позволяет построить зависимости теплофизических свойств смола от скорости нагрева. Полученные результаты использованы для моделирования в программе Femap.

Моделирование процесса нагрева проведено в программе Femap NX Nastran. Размер образца полимера диаметром 20 мм и высотой 12 мм. Нижняя и окружающая поверхности образца нагревается по заданной скорости.

Установлено, что если не учитывать изменение теплофизических свойств при переходе материала из жидкого состояния в твердое, то перепад температур по объему образца полимера от 1 до 2 °С в зависимости от скорости нагрева. Чем она выше, тем больше разница в температурах по высоте образца. Если в модели задать кинетику изменения теплопроводности и теплоемкости в зависимости от степени конверсии, то перепад температур в конце нагрева по объему образца от 2 до 10°С в зависимости от скорости нагрева 1°С/мин, 3°С/мин, 5°С/мин и 7°С/мин.

Из полученных результатов следует, что нет единого (постоянного) значения температуры (и времени) гелеобразования, поскольку эти величина существенным образом зависят от кинетики процесса нагрева. Таким образом, выбор скорости процесса нагрева при оценке значений температуры и времени гелеобразования следует проводить для каждого технологического режима отверждения.

**********

## АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИНИТРИД АЛЮМИНИЕВОЙ КЕРАМИКИ

**Ларионов М.Д., Просвирнин Д.В., Колмаков А.Г.**
*Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН*
*larionov1996@mail.ru*

ACTUAL PROBLEMS OF TECHNOLOGY OF OBTAINING OXINITRIDE ALUMINUM CERAMICS

Larionov M.D., Prosvirnin D.V., Kolmakov A.G.

Purpose of this work is analysis of actual literature sources for new techniques and methods of production of oxynitride aluminum ceramics.

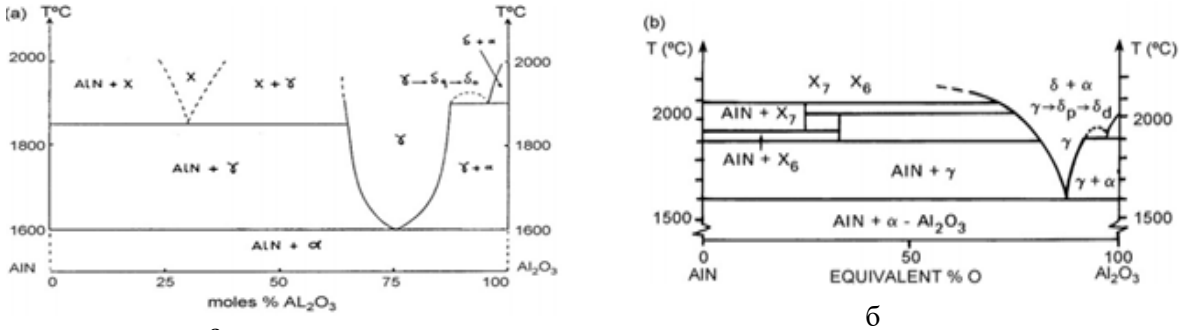
В настоящее время актуальной научно-технологической задачей является получение принципиально новых материалов, с обычно не характерным сочетанием механических и физических свойств. Одним из таких перспективных материалов является оксинитрид алюминиевая керамика. Данный материал обладает уникальной совокупностью свойств, не присущих прозрачным материалам, а именно высокие прочностные характеристики, прозрачность в широком диапазоне (вплоть до инфракрасного) и сравнительно не большой удельный вес (таб. 1). Однако ученым еще предстоит решить ряд проблем, связанных с технологическими сложностями получения такого материала, для производства образцов пригодных к применению в авиационной технике, автомобиле строении, приборостроении и прочих областях техники.

Таблица 1. – Физико-механические свойства прозрачной керамики [1]

| Материал | Прочность при испытание на изгиб,МПа | Твёрдость по Кнуппу,кг/мм$^2$ | Модуль Юнга, ГПа | Плотность, г/см$^3$ | Температура Плавления,°С |
|---|---|---|---|---|---|
| ALON | 379 -700 | 1850 | 380 | 3,69 | 2140 |

Оксинитрид алюминия (AlON) - твердый раствор в псевдо-бинарной системе $Al_2O_3$ - AlN. Состав AlON согласуется с формулой $Al_{23-1/3X}O_{27+X}N_{5-X}$, где состав с x=0 является единственной устойчивой фазой в области γ-AlON [1]. Таким образом, его стехиометрическая формула – $Al_{23}O_{27}N_5$.

Оксинитрид алюминиевая керамика является монофазной и имеет кристаллическую решетку типа кубическая шпинель, что объясняет её высокие оптические свойства [2]. Впервые о возможности существования данной фазы в системе $Al_2O_3$-AlN заявили японские ученые Ямагучи и Янагида, это открытие произошло в 1959 году [3]. Позже и другие независимые группы исследователей подтвердили существование данной фазы. В 1964 году была представлена первая фазовая диаграмма данной системы (рисунок 1 а) [4] и далее следуя этой диаграмме, были найдены и другие фазовые равновесия системы [5] (рисунок 1 б). Полученные данные стали предпосылкой для получения плотного материала, основой для которого является фаза кубической шпинели Al-O-N в системе оксид алюминия – нитрид алюминия. В 1976 году, по данным литературных источников, были получены первые образцы обладающие прозрачностью [6]. В 1979 году представлена уточненная диаграмма состояния для γ фазы оксинитрида алюминия, полученная МакКоулей (рис.2) [7].




а б

Рис. 1 – (а) Диаграмма состояния $Al_2O_3$-AlN [4], (б) уточненная диаграмма состояния $Al_2O_3$-AlN из источника [5]

Производство оксинитридной керамики, технологически мало отличается от производмства других типов керамик. Получение оксинитрид алюминиевой керамики состоит из следующих ключевых этапов: синтез исходных порошков, уплотнение, спекание и механическая обработка. К этапам синтеза и спекания, для такой керамики, предъявляются строгие технологические требования, к чистоте и дисперсности исходных порошков, типу печей, скорости нагрева и другим параметрам, так как даже при не большом отклонении от технологии, получить прозрачный материал не возможно. Следует отметить, что наиболее важными и определяющими результат, является этап спекания, так как именно на этом этапе происходят диффузионные процессы, образования целевой фазы оксинитрида алюминия, уплотнение и формирование требуемой, бездефектной, структуры.

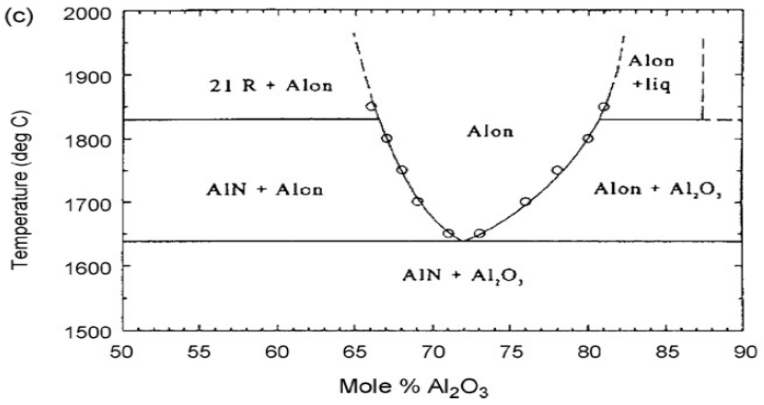



Рис. 2. – Уточненная часть диаграммы фазового равновесия AlON. [7]

К исходным порошкам оксида и нитрида алюминия ($Al_2O_3$ и AlN) предъявляются строжайшие требования по химической чистоте и дисперсности частиц. Так, например, в работе китайского исследователя Конга [8] исходные порошки имели химическую чистоту 99.99% и средний размер частиц для $Al_2O_3$ – 1мкм, а для AlN – 0.5 мкм. Однако в работе другого китайского исследователя Ченга Джей [9], размеры частиц отличались и были соответственно 0.15 и 2.41 мкм. Стоит отметить,

что при использовании любых методов спекания, частицы порошков должны иметь субмикронный размер, для обеспечения достаточной спекаемости, способствующей уплотнению и формированию зерна с размерами порядка 100-150 мкм. Для интенсивного уплотнения материала, при спекании, так же применяют микродобавки спекающих компонентов таких как: $Y_2O_3$, $Sc_2O_3$, $Lu_2O_3$ и $La_2O_3$ и другие. Такие добавки позволяют получить на границах зерна жидкую фазу, способствующую формированию бездефектной структуры.

Спекание керамики производят в печах с температурами нагрева выше 1800 – 1900 °С, в атмосфере инертного газа $N_2$, газовая фаза азота способствует формированию фазы AlON, путем диффузии газовой и твердой фазы. Существуют разные методики спекания, они различаются способами нагрева и применением или отсутствие усилия прессования, совместно с нагревом, однако общим для всех этих методов является условие спекания в газовой среде ($N_2$). Основная сложность состоит в том, что бы выбрать такие параметры спекания, которые поспособствуют формированию монофазного образца с плотностью 98 и более % от теоретической и бездефектной структуры, особенно межозёренной, для достижения прозрачности.

Исследованные источники литературы, предоставляют достаточно не однозначные данные: по методике синтеза, усилию прессования и температурам и способам спекания, керамических образцов, однако зачастую получают схожий результат, что может говорить о не достоверности таких данных.

*Исследования частично выполнены в рамках РФФИ 16-08-00815 А.*

*Работа выполнена по государственному заданию №007-00129-18-00*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Goldman L. M. et al. ALON® optical ceramic transparencies for sensor and armor applications //Structure. – 2010. – Т. 380. – С. 700.
2. Кингери, У. "Введение в керамику/Уильям Кингери; пер. с англ. АИ Рябухина; ред. ПП Будников, ДН Полубояринов." М.: Стройиздат (1964).
3. Yamaguchi G., Yanagida H. Study on the reductive spinel—a new spinel formula AlN–Al2O3 instead of the previous one Al3O4 //Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 1959. – Т. 32. – №. 11. – С. 1264-1265.
4. Lejus, A., Formation at high temperature of nonstoichiometric spinels and of derived phases in several oxide systems based on alumina and in thesystem alumina–aluminum nitride.Rev. Int. Hautes Temp. Refract., 1964,1(1), 53–95
5. Gauckler, L. J. and Petzow, G., InRepresentation of Multi-component Silicon Nitride Based Systems, Nitrogen Ceramics, ed. F. L. Riley. Noordhoff, Leyden, 1977. pp. 41–62
6. McCauley J. W., Viechnic. Dj. Reaction studies in si3n4-al2o3 system //American ceramic society bulletin. – 735 ceramic place, po box 6136, Westerville, oh 43081-6136 : amer ceramic soc, 1974. – Т. 53. – №. 8. – С. 620-620.
7. McCauley J. W., Corbin N. D. Phase relations and reaction sintering of transparent cubic aluminum oxynitride spinel (ALON) //Journal of the American Ceramic Society. – 1979. – Т. 62. – №. 9-10. – С. 476-479.
8. Kong L. B. et al. Transparent Ceramic Materials //Transparent Ceramics. – Springer, Cham, 2015. – С. 29-91.
9. Cheng J. et al. Microwave reactive sintering to fully transparent aluminum oxynitride (ALON) ceramics //Journal of materials science letters. – 2001. – Т. 20. – №. 1. – С. 77-79.

**********

# СЕКЦИЯ 3
# ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, ВКЛЮЧАЯ ВЫСОКОЧИСТЫЕ

**********

**********

## ОСОБЕННОСТИ ФРАГМЕНТАЦИИ ЧИСТОЙ МЕДИ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ МАРШРУТА РКУП

**Аксенов Д.А.[1,3], Фаизова С.Н.[2], Рааб Г.И.[3]**

[1] *Институт физики молекул и кристаллов - обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, Уфа, Россия*

[2] *Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия*

[3] *Институт физики перспективный материалов при УГАТУ, Уфа, Россия*

*AksyonovDA@mail.ru*

Большое внимание в научной литературе, касающейся физики прочности и пластичности, уделяется изучению эволюции микроструктуры металлов и сплавов в процессе пластического течения.

Несмотря на большое количество экспериментальных данных об эволюции структуры, вопрос о количественной теории, которая могла бы достоверно описать эти закономерности и тем более предсказать получаемый результат, остается открытым.

В последнее время в дополнение к традиционным представлениям теории дислокаций, введены новые понятия о разных структурных уровнях деформации, дефектов нового уровня - дисклинациях, мезодефектах, структурно-неустойчивых состояниях, диссипативных структурах [1-4]. Согласно классификации границ деформационного происхождения, введенной Рыбиным В.В., можно рассмотреть 5 основных механизмов формирования ГДП посредством фрагментации:
1) классическая фрагментация объема кристаллитов;
2) фрагментация исходных границ двойников отжига;
3) фрагментация исходных специальных границ;
4) фрагментация исходных большеугловых границ общего типа;
5) фрагментация границ деформационных двойников.

В работе проводилась ИПД методом РКУП по маршруту А и С, с целью формирования более ярко выраженной текстуры на начальных этапах обработки. В целом общие тенденции трансформации малоугловых и среднеугловых границ, соответственно, в средне и большеугловые границы при РКУП как по маршруту А, так и по маршруту С при увеличении степени накопленной деформации одинаковы. Однако, кристаллографические особенности реализации деформации по маршруту А проявляются иначе, чем по маршруту С. На основании проведенных исследований подтверждено, что при РКУП меди М1 по маршруту А реализуются ранее установленные четыре основных механизма фрагментации (кроме механизма фрагментации границ деформационных двойников), а при РКУП меди М1 по маршруту С реализуются все пять основных механизма фрагментации

*Работа выполнена при поддержке проекта РФФИ 16-08-01290.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. В. В. Рыбин. Большие пластические деформации и разрушение металлов. М.: Металлургия, 1986, 224с.
2. V. V. Rybin. Regularities of Mesostructures Development in Metals in the Course of Plastic Deformation. Problems of material science, 2003, N1(33), P.9-28.
3. В. И. Владимиров, А. Е. Романов. Дисклинации в кристаллах, Л.: Наука, 1986, 224с.
4. V. V. Rybin, A. A. Zisman, N. Y. Zolotorevsky. Junction disclinations in plastically deformed crystals. Acta Met. Mater., 1993, V.41, P.2211-2217.

**********

**КАТАЛИЗАТОРЫ $Nb_{2-x}Mo_3V_xO_{14}$**

**Алиева Ш.Р.[1], Григорьева А.В.[2], Шляхтин О.А.[2]**

[1]*Факультет наук о материалах, Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия*

[2]*Химический факультет, Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия*

*sh_bonu_95@mail.ru*

CATALYSTS $Nb_{2-x}Mo_3V_xO_{14}$

Двойные оксидные катализаторы V-Mo проявляют высокую каталитическую активность при частичном окислении легких $C_2$-$C_3$-парафинов. Оксиды V-Mo-Nb являются перспективными катализаторами окисления этана (аммиака) в этилен, уксусную кислоту и ацетонитрил [1-5]. В литературе также показано преимущество NbMoVO над различными оксидами на основе VMoO в каталитически-окислительном дегидрировании этана. В то же время, в литературе представлены лишь данные, касающиеся твердофазного получения таких материалов [1].

Оксиды на основе ниобия-молибдена-ванадия (NbMoVO) относятся к чрезвычайно важному типу катализаторов на основе молибдена, которые демонстрируют высокую селективность по отношению к целевым продуктам при окислительном дегидрировании этана до этилена, аммоксидирование пропана до акрилонитрила. Целью данной работы является синтез высокодисперсных катализаторов общего состава $Nb_{2-x}Mo_3V_xO_{14}$, являющихся твердыми растворами.

Синтез образцов $Nb_{2-x}Mo_3V_xO_{14}$ был осуществлен криохимическим и сольвотермальным методами. Для сравнения, получена серия образцов методом соосаждения с последующим отжигом.

Методом соосаждения были синтезированы катализатора с общей формулой $Nb_{2-x}Mo_3V_xO_{14}$, где x = 0; 0,33; 0,67 и 1. В качестве исходных реагентов были взяты растворимые соли $NH_4VO_3$, $NH_4[NbO(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$, $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$. Температура отжига образцов составила 700-800°C. Микроструктура полученных образцов представлена кристаллами в форме стержней. $S_{уд}$ образцов составила <3 $м^2/г$.

Криохимическим методом получены образцы составов $Nb_{2-x}Mo_3V_xO_{14}$, где x = 0; 0,67 и 1. Прекурсоры растворяли в водном 5% растворе ПВС, охлаждали в жидком азоте и сушили в сублимационном шкафу. Данные ТГ-ДТА с масспектрометрией продуктов показал, что потеря массы образцом прекращается лишь при 475°C, при этой же температуре прекращается выделение CO и $CO_2$. Полученные образцы отжигались при T = 500°C, 600°C и 700°C в течение 2-24 ч для оптимизации методики и получения образцов с минимальным размером кристаллитов. РЭМ образцов показал, что образцы получились пористыми. Также были получены спектры комбинационного рассеяния материалов, показавшие присутствия в образцах аморфного углерода. $S_{уд}$ образцов составила около 3 $м^2/г$.

Был проведен сольвотермальный синтез образца соединения $Nb_2Mo_3O_{14}$. Синтез проводили с использованием воды, пропанола-2 и этанола в качестве растворителей. Гидротермальная обработка соосажденного продукта приводит к образованию аморфных продуктов, при условии синтеза 12 ч и температуре 120°C.

Синтезирован ряд образцов в пропаноле-2 и этаноле, при варьировании температуры в диапазоне 120-180°C и времени синтеза 12-18ч. Изучались фазовые составы образцов методом РФА. Синтезированные образцы содержали, в том числе, рентгеноаморфную фазу. Микроструктура образов представлена нанокристаллитами. $S_{уд}$ полученных образцов составляет около 50 $м^2/г$, соответственно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. E.M. Thorsteinson, T.P. Wilson, F.G. Young, P.H. Kasai, J. Catal. 52 (1978) 116-132.
2. M. Merzuoki, B. Taouk, L. Monceaux, E. Bordes, P. Courtine, Stud. Surf. Sci. Catal. 72 (1192) 165-179.
3. M. Roussel, M. Bouchard, E. Bordes-Richard, K. Karim, S. Al-Sayari, Catal. Today 99 (2005) 77-87.
4. V.M. Bondareva, T.V. Andrushkevich, G.I. Aleshina, L.M. Plyasova, L.S. Dovlitova. O.B. Lapina, D.F. Khabibulin, A.A. Vlasov, React. Kinet. Catal. Lett. 87 (2006) 377-386.
5. R. Burch, R. Swarnakar, Appl. Catal. A 70 (1991) 129-148.

**********

# ЧАСТИЧНОЕ ОКИСЛЕНИЕ АЛЮМИНИЕВОГО ПОРОШКА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОНТРОЛИРУЕМОГО КОЛИЧЕСТВА ОКСИДА АЛЮМИНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЯ

**Амбарян Г.Н., Власкин М.С., Жук А.З., Школьников Е.И.**
*Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия*
ambaryan1991@gmail.com

# PARTIAL OXIDATION OF ALUMINUM POWDER FOR OBTAINING A CONTROLLED AMOUNT OF ALUMINUM OXIDE ON THE SURFACE OF ALUMINUM

Ambaryan G.N., Vlaskin M.S., Zhuk A.Z., Shkolnikov E.I.

The paper investigates the process of partial oxidation of aluminum powder with hydrogen generation and the production of a metal-ceramic product which is obtained in the autoclave reactor with distilled water. The resulting product is heat treated in a furnace at a temperature of 600 °C. Research result in the experiment with the oxidation of aluminum powder at a temperature of 120 °C, the holding time in the reactor of 60 min and yield of hydrogen of 80 liters product covered by a layer of aluminum oxide up to a thickness of 500 nm, at a temperature of 180 °C, the holding time 120 min, and the hydrogen yield 300 liters of the product is coated with a thickness of 1 μm.

Мировое производство металлических деталей и конструкций при помощи аддитивных технологий (АТ) [1-2] стремительно развивается и станет приоритетной технологией для авиационной промышленности, космической отрасли и машиностроения. Такие параметры, как мощность лазера и скорость подачи порошка определяют характеристики компонентов АТ.

Сплавы, содержащие алюминий хорошо подходят для лазерного спекания и для изготовления сложных компонентов с высокопрочными требованиями. В настоящее время разработан ряд металлических композиционных материалов на алюминиевых матрицах, армированных оксидом алюминия. Существует проблема соотношения оксида алюминия в металле и по технологическому выходу $Al_2O_3$. Для аддитивной печати применяются алюминиевые порошки с размером зерна от 20 до 120 мкм. Пористость образуется из-за размера порошка в широком диапазоне. При использовании сферически алюминиевых частиц с малым размером можно получить детали высокого качества печати. Соотношение алюминия и алюминиевого порошка $Al/Al_2O_3$ важно для технологии получения деталей при помощи АТ.

Данная работа посвящена исследованию процесса частичного окисления алюминиевого порошка с образованием водорода и получению металлокерамического продукта, который может применяться для аддитивной печати в промышленности. Высвобождаемый водород можно эффективно использовать в виде энергоносителя, что будет способствовать снижению себестоимости продукции и удешевлению конечного продукта.

Ключевым этапом в процессе получения частично окисленного алюминиевого порошка является автоклавное окисление алюминиевого порошка. Свойства полученного продукта зависят от параметров окисления (соотношения реагентов, температуры, времени взаимодействия). В ходе работы контролировалось выход водорода для подсчета и регулировки толщины гидроксидной пленки, которая образовывается в результате окисления на поверхности частиц.

Результат в эксперименте с окисления порошка алюминия при температуре 120 °C, Время выдержки в реакторе 60 минут и выход водорода 80 литров после термообработки покрывается слоем оксида алюминия толщиной не более 500 нм. При температуре 180 °C, время выдержки 120 минут, выход водорода 300 литров и толщина слоя оксида алюминия составляет 1 мкм.

В результате исследований были подобраны оптимальные параметры проведения реакции и получены образцы, покрытые пористым слоем оксида алюминия толщиной 0.4 – 1 мкм [3-5].

Экспериментальные исследования по окислению алюминия проводились в автоклаве с верхнеприводной магнитной мешалкой, схема представлена на рисунке 1.

Изображения полученных образцов представлены на рисунке 2.

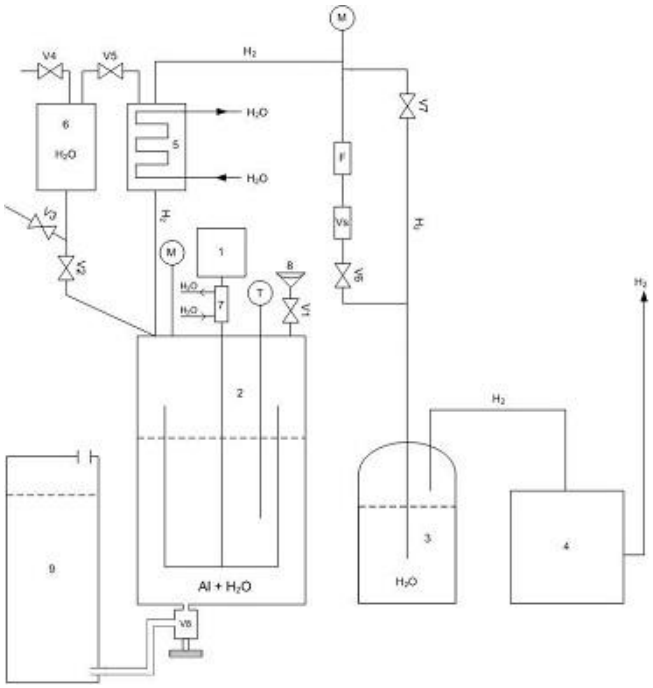



Рис. 1 Схема автоклава: 1 – верхнеприводная мешалка, 2 – реактор-автоклав, 3 – Барботер, 4 – газовый барабанный счетчик, 5 – теплообменник, 6 – Бак для хранения дистиллированной воды, 7 – Магнитная муфта с контуром охлаждения, 8 – Воронка для засыпки алюминия и завалки воды, 9 – Емкость для приема продуктов окисления, M – Манометр, F – фильтр, Vs – Регулируемый предохранительный клапан, T – Термопара, V1-8 – Игольчатый кран.

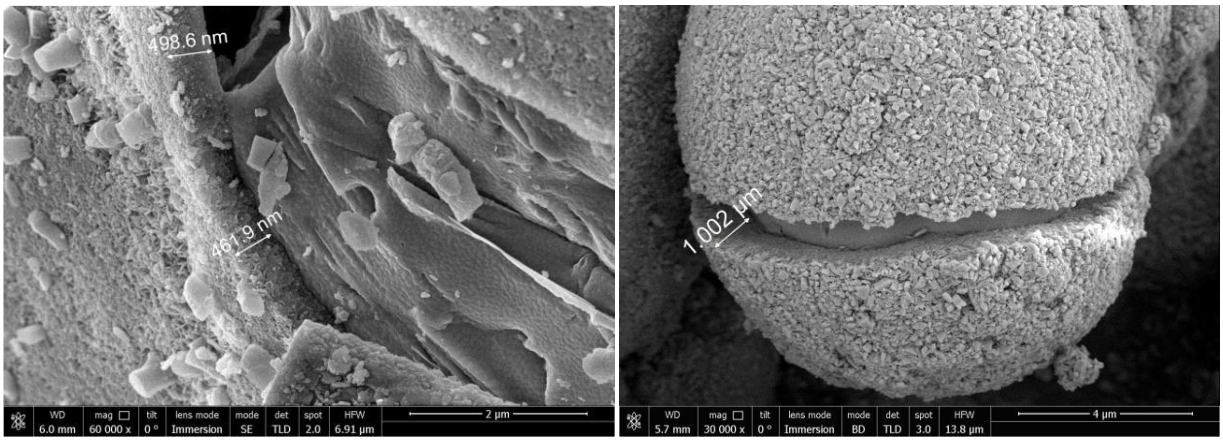



Рис. 2 Изображения получены методом сканирующей электронной микроскопии в приближении 2 и 4 мкм. Слева представлен образец с выходом водорода 80 литров (2 мкм), справа образец с выходом водорода 300 литров (4 мкм).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Erwin Rauch, Marco Unterhofer, Patrick Dallasega. Manufacturing Letters, Industry sector analysis for the application of additive manufacturing in smart and distributed manufacturing systems // 2017. № 12.

2. Stefan Szemkus, Bernd Kempf, Simon Jahn. Laser additive manufacturing of contact materials // J. Mater. Process. Technol. 2018. № 2. P: 612–617.

3. M.S. Vlaskin, A.O. Dudoladov, O.A. Buryakovskaya, G.N. Ambaryan. // Int. J. Hydrogen Energy. 2018. № 4–2.

4. G.N. Ambaryan, M.S. Vlaskin, A.O. Dudoladov, E.A. Meshkov, A.Z. Zhuk, E.I. Shkolnikov. // Int. J. Hydrogen Energy. 2016. V.41. № 39.

5. M.S. Vlaskin, A.V. Grigorenko, A.Z. Zhuk, A.V. Lisitsyn, A.E. Sheindlin., E.I. Shko'lnikov. // High Temperature. 2016. V.54. № 3.

**********

# UNIVERSAL DYNAMIC RESPONSE AND SELFORGANIZATION PROCESSES IN POLYCRYSTALS OF ADVANCED SUPERIONIC CONDUCTORS

**Andreeva A. V., Despotuli A. L.**

*Institute of microelectronics technology and high purity materials RAS, Chernogolovka, Russia*

*andreeva@ipmt-hpm.ac.ru*

Advanced superionic conductors (AdSICs) have the best ion-transport properties, such as a high ionic conductivity $\sigma_i > 10^{-1}$ S/cm at room temperature (RT) and a low activation energy of ions movement $E_i \approx 0{,}1$ eV. Such properties are connected with the special crystal structure of AdSIC monocrystal, optimum for fast ion transport. It is shown that the AdSIC structure presents a close-packed cubic lattice of motionless ions penetrated by a 3D–network of topology homogeneous tunnels (Fig.1) in which mobile ions move by hopping mechanism. The geometry of FIT-tunnels in a rigid lattice presents a chain of deformed atomic tetrahedrons conjugated by faces. The preliminary estimates of possible deformations of FIT- tunnels elements are made. Grain boundaries (GB), existing in real polycrystalline samples of AdSICs, can essentially influence the value $\sigma_i$ . A new distinctive property of AdSICs is the absence of the universal dynamic response (Jonsher's law) $\mathrm{Re}\sigma^*(\omega) \propto \omega^n$ ($n < \approx 1$) in these polycrystalline materials at 300K in the range of frequencies up to ~$10^{10}$ Hz (Fig.2) is described. This law is usually used in materials science as the standard method of the characterization of solid-state ionic materials. Recently, the mechanism of the Jonsher's law origin has been explained on the basis of structure-dynamic approach (SDA) of nanoionics - theory of ion transport in non-uniform on nanoscale potential landscape. According to SDA, the Jonsher's law holds for solid-state ionic conductors in the frequency range depending on the heights $\eta$ and the heights difference ($\Delta\eta$) of potential barriers in the crystal structure. At sufficiently high values of $\eta$ and $\Delta\eta$ always, there are spatial areas with the local Maxwell displacement currents $j_D$ and ionic currents $j_i$ of comparable values, that leads to the universal response. The absence of such response in AdSIC polycrystals at RT indicates that in a frequency range up to ~$10^{10}$ Hz, $j_D << j_i$ . It is determined by the synergy processes of structural self-organization and formation of low energy special GBs in AdSICs. Therefore, the values $\Delta\eta$ do not exceed ~0.1 eV on GBs and the response has an ohmic character, i.e., does not depend on $\omega$. An important role of the coherence of heterojunctions and grain boundaries in AdSICs is emphasized. Structural models of some special GBs in AdSICs are presented.

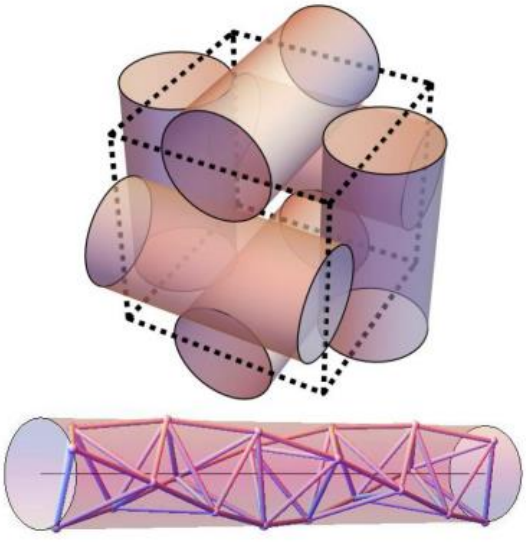


**Fig.1** Skeleton structure of AdSICs with space group ($P4_132$)

α- $RbAg_4I_5$ , $\sigma_i$ ~0.35S/cm(300K);

$Rb_4Cu_{16}I_7Cl_{13}$ , $\sigma_i$ ~0.5 S/cm at 300K

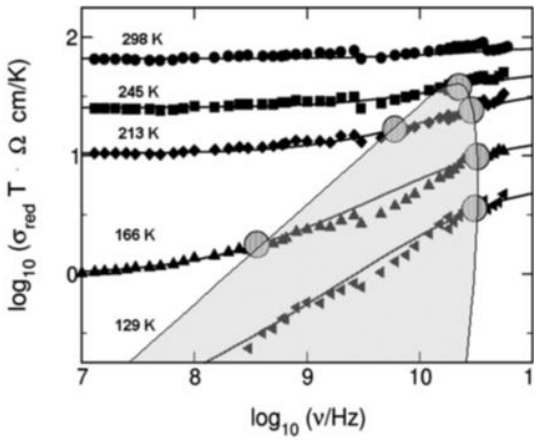



**Fig.2** Frequency behavior of polycrystals of AdSIC - α- $RbAg_4I_5$ .

These AdSICs at *RT* do not display any frequency dependence of a real part of complex conductivity $\mathrm{Re}\sigma^*(\omega)$ up to frequencies ~ $10^{10}$ Hz. The Jonsher's universal dynamic response is not observed.

**********

# ТВЁРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ Al-Fe И Al-Co

**Артюх В.А.[1], Борщ В.Н.[2], Юсупов В.С.[1],[1] Жук С.Я.[2], Зеленский В.А.[1], Лазаренко Г.Ю[1]., Белелюбский Б.Ф.[1]**

*[1] Институт металлургии и материаловедения им.А.А.Байкова РАН, Москва, Россия*

*[2] Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН им. А.Г. Мержанова, Черноголовка, Россия*

vlartukh@mail.ru

SOLID-PHASE SYNTHESIS OF INTERMETALLIC CATALYSTS FROM AL-FE AND AL-CO

Разработка технологии изготовления перспективных отечественных катализаторов для нефтеперерабатывающей и химической промышленностей является актуальной задачей с точки зрения экономических и экологических требованияй, а также по необходимости импортозамещения. В настоящее время, в мировой практике активно изучаются полиметаллические катализаторы на основе элементной группы Fe, Co, Ni в сочетаниях с Mn, V, Zr, La, Mo, Si, B,.. Представляет интерес синтезировать и исследовать катализаторы на основе интеметаллидов металлов, полученных другими способами. К таким новым материалам относятся алюминидов железа и кобальта [1-8].

Целью данных исследований являлось комплексное изучение технологических параметров получения алюминидов железа и кобальта типа $Al_{13}Fe_4/Al_3Fe$ и $Al_{13}Co_4/Al_3Co$ механотермическим способом, их структуры и каталитических свойств синтезированных на их основе катализаторов.

Материалы и методики эксперимента: В исследованиях был применён механотермический способ состоящий из двух технологических этапов [4,5,9]: 1) механическое легирование композиционных порошков Al-Fe, Al-Co и 2) термосинтез интерметаллидов $Al_{13}Fe_4/Al_3Fe$ и $Al_{13}Co_4/Al_3Co$ (отжиг). В качестве прекурсоров были использованы порошки алюминия, железа и кобальта технической чистоты (не менее 99,5%) в весовых соотношениях брутто-составов интерметаллидов $Al_3Fe$ и $Al_3Co$ по диаграммам фазового состояния систем Al-Co и Al-Fe. Механическое легирование осуществлялось в мельнице планетарного типа РМ 400 со стальными шарами при интенсивности 200-300об/мин. Термосинтез интерметаллидов в вакуумной печи СШВЭ-1.2,5/25 производился в интервале температур 580-900°С и времени отжига 30мин - 10 ч. Для структурных исследований использовали оптический микроскоп Olympus GX51 с оценкой микротвёрдости, РФА (с дифрактометром BRUKER D8) и РЭМ - растровый электронный микроскоп TescanVega II LMH с анализатором INCA 350 (рис.1). Перед каталитическими исследованиями образцы интерметаллидов подвергались дроблению, выщелачиванию и стабилизации по методике [6,7] с выделением фракции 0,1-0,3мм с удельной поверхностью $S_{уд}$=16.5м$^2$/г. Каталитическая активность исследовалась на примере двух процессов – глубокого окисления CO и пропана, и гидрирования $CO_2$ , на установке с проточным кварцевым реактором. Состав газов исследовался с помощью газо-жидкостного хроматографа 3700 и пятикомпонентного газоанализатора Автотест 02.03П. В глубоком окислении CO и пропана использовалась газовая смесь состава: 0,2%об. $C_3H_8$, 0,7%об. CO, 1,5%об. $O_2$, остальное азот, относительная объемная скорость газа составляла 120 000 ч$^{-1}$. Газовая смеси в процессе гидрирования $CO_2$ состояла из 14.7% об. $CO_2$, 58.8% об. $H_2$, остальное – гелий, объемная скорость газа равнялась 6000 ч-1, Результаты каталитических исследований представлены на рис.2.

Обсуждение и выводы исследований:

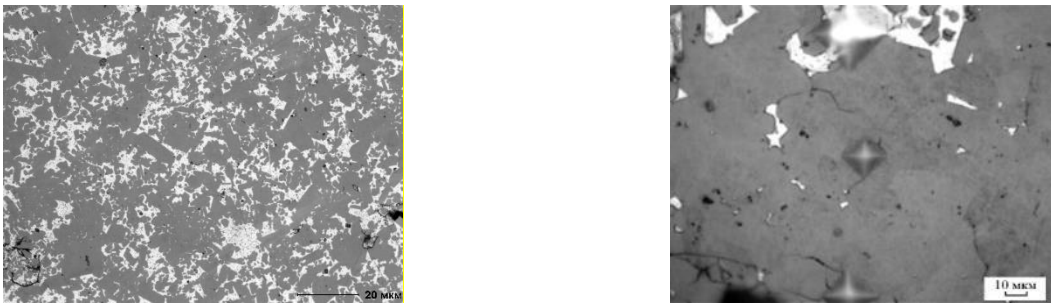
При механическом легировании было установлено, что при варьировании весовым соотношением (шары : прекурсоры) в диапазоне значений 5:1-20:1 происходит формирование лепестковой формы композиционных порошков Al-Fe. При этом, по результатам металлографических исследований, определено, что длительность помола 20-40 минут вполне достаточна для получения относительно гомогенной структуры Al-Co и Al-Fe [9].

В процессе термосинтеза, экспериментально установлено, что при режимах отжига 900°С, 30мин. и 580°С, 4ч. структурно-фазовый состав образовавшихся интерметаллидов $Al_{13}Fe_4/Al_3Fe$ (рис.1) и $Al_{13}Co_4/Al_3Co$ аналогичен, а доля интерметаллидов в получаемых материалах составляет 60-80%.

Катализатор Al-Co продемонстрировал очень высокую активность в процессе глубокого окисления: конверсия CO составила 100% уже при 150ºС, для пропана конверсия 80% достигалась при 225ºС (рис.2А). В процессе гидрирования $CO_2$ на катализаторе Al-Fe основным продуктом является метан с примесью CO (за исключением $H_2O$) (рис.2Б). Выход метана при 350°С достигает 15% при конверсии $CO_2$ более 88%.

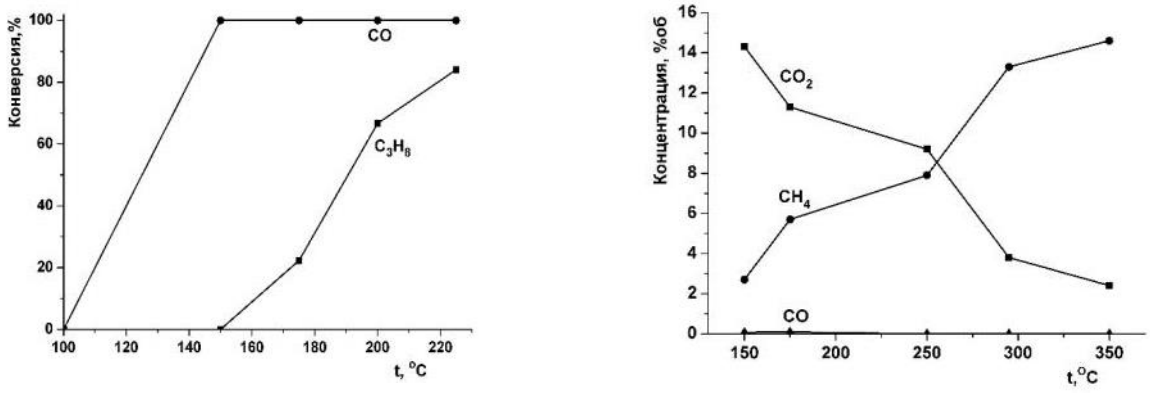
Представленные результаты свидетельствуют, что интерметаллиды $Al_{13}Fe_4/Al_3Fe$ и $Al_{13}Co_4/Al_3Co$,

полученные механотермическим методом, могут являться основой для синтеза активных катализаторов как процесса окисления, так и восстановления. На основе этих данных планируется изучать катализаторы систем Al-Fe-$SiO_2$ и Al-Co-$SiO_2$.




**А** **Б**

Рис.1. Структура отожженного композиционного порошка Al-Fe (световая микроскопия) при увеличениях: **А**- х500; **Б** –при х1000 (с отпечатками замеров микротвёрдости).




**А** **Б**

Рис.2. Результаты каталитических исследований: **А** - глубокое окисление CO и пропана на катализаторе Al-Co, **Б** - гидрирование $CO_2$ на катализаторе Al-Fe **.**

*Данная работа выполнена при поддержке президиума РАН («Углеродная энергетика: химические аспекты») рег.№ НИОКТР АААА-А18-118041890065-5 и в развитии тем НИР государственного задания РАН № 007-00129-18-00 (2018).*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Аркатова Л.А., Харламова Т.С., Галактионова Л.В. и др. $CO_2$ риформинг на катализаторах интерметаллидах, полученных методом СВС// Современные наукоемкие технологии, 2005, №11, с. 23-24.

2. Gille P., Bauer B. Single grystal growth of $Al_{13}Co_4$ and $Al_{13}Fe_4$ from Al-rich solution by the Czochralski method// Crystal Research and Technology, 2008, V.43, no. 11. P.1161-1167.

3. Armbrüster M., Kovnir K., Friedrich M., Teschner D., Wowsnick G., Hahne M.,. $Al_{13}Fe_4$ as a low-cost alternative for palladium in heterogeneous hydrogenation//Nature Materials, 2012, V.11, no. 8, pp.690-693.

4. Твёрдофазный синтез интерметаллидов $Al_{13}Co_4$, $Al_{13}Fe_4$ и $Al_{13}Co_2Fe_2$. Артюх В.А., Нипан Г.Д., Юсупов В.С. // Доклады Академии наук. Химия, 2016. Т. 471, № 4, с.430-432

5. Механохимический синтез алюминидов кобальта, железа и титана. Артюх В.А., Нипан Г.Д., Юсупов В.С. Перспективные материалы. 2017. №1, с.69-73.

6. Полиметаллические катализаторы с наноструктурированной поверхностью на основе железа для процессов глубокого окисления. Пугачева Е.В., Борщ В.Н., Жук С.Я., Санин В.Н., Андреев Д.Е., Юхвид В.И. Российские нано технологии.2015, №10, с12-17.

7. Полиметаллические катализаторы синтеза Фишера-Тропша и гидродесульфирования, полученные методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Борщ В.Н., Пугачёва Е.В., Жук С.Я., Санин В.Н., Андреев Д.Е., Юхвид В.И и др. Кинетика и катализ. 2015, №56, с.690 697.

8. Интерметаллиды, синтезированные из механактивированной смеси металлов, как прекурсоры катализаторов окислительных и восстановительных процессов. Борщ В.Н., Артюх В.А., Жук С.Я.

Международная конференция «СВС-50», Черноголовка, 20-21ноября 2017 г. Сборник тезисов, с.79-81

9. Особенности структуры механически легированного Al-Fe порошкового композита. Артюх В.А., Юсупов В.С., Зеленский В.А., Холин М.С., Фахуртдинов Р.С. Физика и химия обработки материалов, 2016, №3, с.39-45.

**********

## ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННАЯ ВОЛНА ГРАФИТИЗАЦИИ В ОБЪЕМЕ АЛМАЗА В УСЛОВИЯХ РАВНОМЕРНО ДВИЖУЩЕГОСЯ ЛАЗЕРНОГО ФОКУСА

**Ашиккалиева К.Х.**

*Институт общей физики Российской академии наук, Москва, Россия*

*Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ", Москва, Россия*

*kuralay.physics@mail.ru*

LASER-INDUCED GRAPHITIZATION WAVE IN DIAMOND
AT A UNIFORMLY MOVING LASER FOCUS

Метод лазерной обработки с успехом используется для создания заглубленных графитизированных микроструктур в объеме алмаза, представляющих интерес для создания алмазных детекторов ионизирующих излучений, солнечных элементов, фотонных кристаллов и др. [1–10]. В настоящее время хорошо изучены методики создания проводящих структур в объеме алмаза, однако физические механизмы их формирования и роста остаются малоизученными.

В силу прозрачности алмаза в широком диапазоне длин волн, лазерное излучение может быть сфокусировано в любую точку объема алмаза. При плотности энергии, достаточной для оптического пробоя алмаза, в области фокуса происходит локальный фазовый переход алмаза в графит с небольшим спонтанным ростом нитевидной модифицированной области навстречу излучению или распространением так называемой волны графитизации [1, 3]. По мере удаления от фокальной плоскости плотность энергии на фронте волны графитизации падает, и потому волна графитизации распространяется до тех пор, пока плотность на ее фронте не порогового значения, ниже которого фазовый переход алмаза в графит становится невозможным [1, 3]. Это обусловливает ограниченность формируемой графитизированной нити по длине. Данный недостаток может быть преодолен, если равномерно транслировать лазерный фокус сквозь алмазный кристалл, что дает возможность создавать графитизированные микроструктуры в объеме алмаза неограниченной длины [4–6, 8, 10].

Целью настоящей работы было исследование особенностей распространения лазерно-индуцированной волны графитизации в объеме алмаза в зависимости от энергии в импульсе и скорости транслирования сквозь алмазный кристалл. В качестве образца использовали синтетический монокристалл алмаза, который помещали на подвижный столик и подвергали импульсному облучению (λ=800 и 1064 нм, f=1кГц). Варьируя параметры обработки в объеме алмаза, был создан ряд лазерно-индуцированных нитей. В процессе микроструктурирования осуществляли съемку посредством камеры с разрешением 25 кадров/сек.

Обнаружено, что при равномерном транслировании лазерного фокуса, фронт волны графитизации и лазерный фокус движутся на неком эффективном расстоянии друг от друга. Для определения данного расстояния в процессе роста нити выключали облучение и одновременно останавливали сканирование лазерным столиком, что вызывало мгновенную остановку роста нити. Выявлено, что данное расстояние растет с увеличением энергии в импульсе и падает с увеличением скорости сканирования. На основе полученных измерений для каждой лазерно-индуцированной нити была вычислена плотность энергии на фронте нити. Показано, что плотность энергии растет с увеличением скорости сканирования, и практически не зависит от энергии в импульсе. Исследована динамика роста лазерно-индуцированных нитей на основе анализа видеоданных роста лазерно-индуцированных нитей.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-32-01072\18*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Kononenko T.V., Meier M., Komlenok M.S. et al. // Applied Physics A. 2008. № 90. P.645.
2. Konov V.I. // Laser Photonics. 2012. № 6. P.739.
3. Kononenko T.V., Zavedeev E.V., Kononenko V.V. et al. // Applied Physics A. 2015. № 119. P.405.

4. Sun B., Salter P.S., Booth M.J. // Applied Physics Letters. 2014. № 105. P. 231105-01.
5. Shimizu M., Shimotsuma Y., Sakakura M. et al. // Optics Express. 2009. № 17. №1. P.46.
6. Kononenko T.V., Konov V.I., Pimenov S.M. // Diamond and Related Materials. 2011. №20. P.264.
7. Lagomarsino S., Bellini M., Corsi C. et al. // Applied Physics Letters 2013. №103. P. 233507.
8. Lagomarsino S., Bellini M., Corsi C. et al. // Diamond and related materials. 2014. №43. P.23.
9. Oh A., Caylar B., Pomorski M. et al. // Diamond and related materials. 2013. № 38. P.9.
10. Kononenko T.V., Khomich A.A., Konov V.I. // Diamond and related materials. 2013; № 37. P.50.

**********

## ТЕПЛО- И МАССОПЕРЕНОС В ПЛАЗМЕННОМ РЕАКТОРЕ СИНТЕЗА НАНОПОРОШКОВ С ОГРАНИЧЕННЫМ СТРУЙНЫМ ТЕЧЕНИЕМ ПРИ НАЛИЧИИ ПЕРИФЕРИЙНОГО ВИХРЕВОГО ПОТОКА

**Асташов А. Г., Самохин А. В., Алексеев Н. В., Литвинова И. С., Цветков Ю. В.**
*Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, Москва, Россия*
alexey.astashov@gmail.com

MASS AND HEAT TRANSFER IN CONFINED JET PLASMA STREAM REACTOR WITH PERIPHERAL VORTEX FLOW

A fundamentally new solution for the creation of a peripheral vortex flow is proposed by the means of rotating rotor placed in a reactor. It is established that the presence of the vortex flow created by the rotating rotor leads to a significant change in the distribution of the heat and mass fluxes to the reactor wall.

Сложные неизотермические течения в каналах, в которых присутствуют приосевая высокотемпературная струя и периферийный вихревой поток холодного газа, находят широкое применение для стабилизации высокотемпературной зоны течения, снижения интенсивности ее рассеяния вследствие уменьшения турбулентных пульсаций скорости (ламинаризации течения) и, соответственно, увеличения времени пребывания в этой зоне.

Было предложено принципиально новое решение для создания периферийного вихревого потока за счет использования вращения ротора, размещенного в камере за пределами высокотемпературной зоны.

Экспериментальные исследования проводились на модернизированном плазменном реакторе общей длиной 1200 мм, диаметром 200 мм и с вращающимся ротором, расположенным вне высокотемпературной зоны реактора. Часть реактора является секционированной (рис. 1), что позволяет проводить измерения температуры в различных точках по длине реактора и оценку плотности тепловых потоков на стенку реактора, исходя из количества тепла переданного охлаждающей жидкости на протяжении каждой отдельной секции.

В качестве источника плазмы использовался электродуговой плазмотрон номинальной мощности 25 кВт.

Экспериментальные исследования проводились при изменении параметров работы реактора в следующих диапазонах:

| | |
|---|---|
| Плазмообразующий газ | азот, азотно-аргоновая (17 об. % Ar) смесь |
| Расход плазмообразующего газа | 1,3–2,2 н.м$^3$/ч (норм. усл.) |
| Мощность плазмотрона | 10–20 кВт |
| Энтальпия плазменной струи | 1,7–8,5 кВт/н.м$^3$ (норм. усл.) |
| Скорость вращения ротора | 0–3000 об/мин |

Установлено, что наличие вихревого потока, создаваемого вращающимся ротором, приводит к значительному изменению распределения теплового потока на стенку реактора (рис. 2).

В отсутствие вращения ротора распределение теплового потока на стенку реактора носит экстремальный характер с максимумом на расстоянии в окрестности 0,3 м от входа в реактор. При вращении ротора со скоростью 1000 об/мин устанавливается бимодальное распределение с максимумами в окрестности 0,2 и 0,75 м для значений энтальпии 7,6 – 8,1 кВт·ч/м$^3$.

При увеличении скорости вращения ротора 2000 об./мин и выше максимум теплового потока расположен на расстоянии более 1 м и его величина практически не зависит от скорости вращения

ротора. Из полученных результатов следует, что создаваемый вращающимся ротором вихревой поток блокирует теплоперенос на стенку реактора в начальной его части, обеспечивая стабилизацию приосевого высокотемпературного потока.

В результате проведенных работ экспериментально подтверждено, что вихревой поток, создаваемый вращающимся ротором, обеспечивает стабилизацию приосевой высокотемпературной струи, при этом торможение рассеивания струи определяется скоростью вращения ротора.

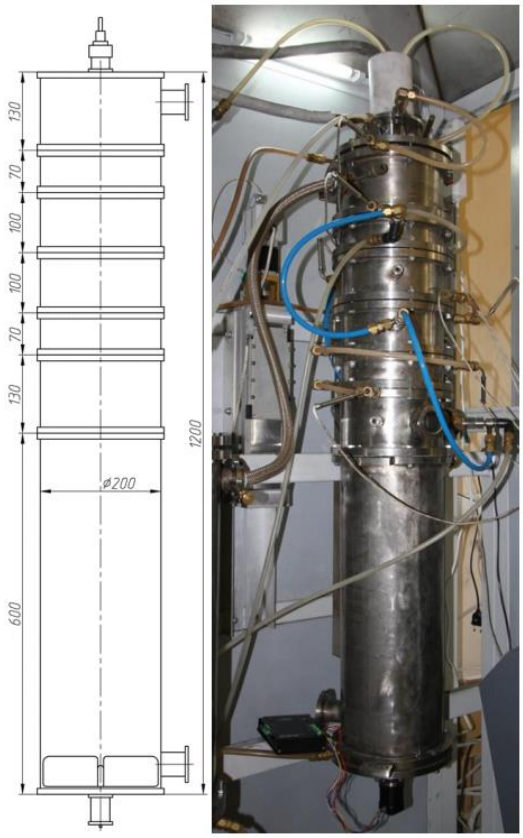



Рис. 1 — Экспериментальный реактор

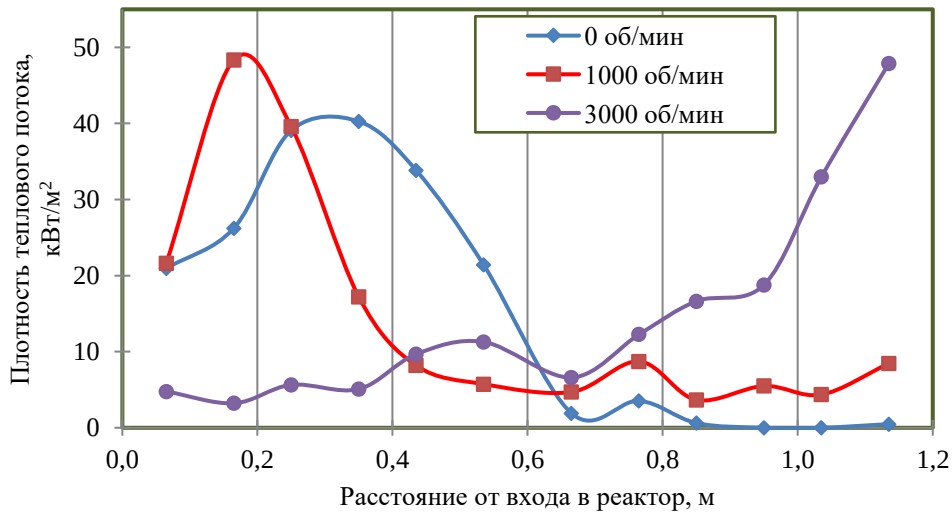



Рис. 2 — Изменение распределения плотности теплового потока на стенку реактора при изменении скорости вращения ротора с 0 об/мин до 3000 об/мин. Энтальпия плазменной струи — 7,6–8,1 кВт·ч/м$^3$.

Создаваемый ротором вихревой газовый поток радикально изменяет распределение плотности теплового потока на стенку реактор. В отсутствие вращения ротора распределение плотности теплового потока носит экстремальный характер с максимумом в начальной зоне реактора на расстоянии около 0,15–0,3 м от входа. При наличии вращения ротора (со скоростью более 2000

об/мин) максимум плотности теплового потока удаляется от входа в реактор, однако дальнейшее увеличение скорости вращения до 3000 об/мин практически не оказывает влияния на характеристики теплопереноса на стенку реактора, при этом максимальный тепловой поток характерен для выходной зоны реактора. Результаты экспериментов свидетельствуют о том, создание вихревого потока вращающимся ротором существенно изменяет характеристики теплопереноса в реакторе.

*Работа выполнялась при поддержке РФФИ (грант № 16-08-00491) и в рамках государственного задания № 007-00129-18-00*

**********

## МЕТОД АБСОРБЦИОННОЙ ПЕРВАПОРАЦИИ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ КИСЛЫХ ГАЗОВ ИЗ МЕТАН-СОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

**Атласкин А.А., Янбиков Н.Р., Петухов А.Н., Воротынцев И.В.**

*Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород, Россия*

atlaskin@gmail.com

## ABSORBING PERVAPORATION TECHNIQUE FOR ACID GASES REMOVAL FROM METHANE-CONTAINING GAS MIXTURES

Atlaskin A.A., Yanbikov N.R., Petukhov A.N., Vorotyntsev I.V.

At present, a method of chemical sorption is used to remove undesirable impurity components (such as carbon dioxide and hydrogen sulfide) from natural gas and biogas, using aqueous solutions of amines as an absorbent. This approach has a number of serious drawbacks leading to an increase in capital and production costs, a decrease in environmental and industrial safety, as well as to additional process procedures due to the ingress of water and volatile amines into the gas stream during the regeneration of the sorbent and the degradation of amines that entails the formation of chemically active substances. The method of gas separation based on the use of membrane technology is a promising technological solution that has the potential to be used in the tasks of purification of natural gas and biogas. As a rule, to achieve high purity of the final product, multistage membrane devices are used, characterized by increased energy intensity and sophisticated instrumentation (cascade type devices and membrane contactors). In order to achieve an effective separation of a gas mixture including methane, carbon dioxide and hydrogen sulfide, the membrane used should have a high selectivity of about 50. Materials with this selectivity in combination with high productivity are not many, and the life time of such membranes in the presence of aggressive gases not great. An alternative solution proposed for implementation in this project is the method of absorbing pervaporation using an ionic liquid as an absorbent. Such an approach has several advantages over traditional technologies, namely: the separation process is carried out in the volume of one device, and the ionic liquids used as an absorbent have a high solubility of acid gases in comparison with conventionally used polymeric membranes, which will result in an increase in process selectivity.

В связи с нарастающими энергетическими и экологическими проблемами, природный газ и биогаз выступает в качестве чистого альтернативного источника энергии и химического сырья и его потребление в мире стремительно увеличивается. Однако, существует необходимость очистки природного газа от примесей кислых газов, к которым относятся в основном, диоксид углерода и сероводород, которые оказывают коррозионное воздействие на трубопроводы, приводят к образованию газовых гидратов и невозможности использования в топливных элементах и уменьшают срок службы оборудования. Традиционно, для удаления кислых газов применяется метод химической сорбции с использованием специальных химических соединений – аминов (метилдиэтаноламин (МДЕА), моноэтаноламин (МЭА) и диэтаноламин (ДЭА)). Аминовая очистка — это достаточно эффективный метод имеющий, однако, ряд серьёзных недостатков, таких как: высокая коррозионная активность самих аминов, дополнительные затраты, связанные с улавливанием и регенерации сорбента, деструкция (вследствие чего возникает необходимость в постоянном обновлении абсорбента), попадание воды в газовый поток и образование химически активных побочных продуктов. Это приводит к увеличению производственных затрат и не согласуется с современными тенденциями «зеленой химии». Поэтому задача по поиску и созданию новых абсорбентов с низкой коррозионной активностью и малой летучестью в совокупности с разработкой технологических схем актуален.

Метод разделения газов, основанный на применении мембранной технологии является перспективным технологическим решением, обладающим потенциалом к применению в задачах

очистки природного газа. Как правило, для достижения высоких показателей чистоты конечного продукта применяются многоступенчатые мембранные аппараты, характеризующиеся повышенной энергоемкостью и сложным аппаратурным оформлением (аппараты каскадного типа и мембранные контакторы). При этом для реализации эффективного разделения газовой смеси, включающей в себя метан, диоксид углерода и сероводород, применяемая мембрана должна обладать высокой селективностью порядка 50. Материалов, обладающих такой селективностью в сочетании с высокой производительностью не много.

Альтернативным решением является метод абсорбционной первапорации с использованием ионной жидкости в качестве абсорбента. Такой подход имеет ряд преимуществ перед традиционными методами, а именно: процесс разделения проводится в объеме одного массообменного аппарата в отсутствии фазовых переходов, а применение ионной жидкости, нанесенной на высокопроизводительную мембрану, обеспечит процесс высокой селективностью и более эффективным массопереносом компонентов через систему мембрана-ионная жидкость.

В работе проведена экспериментальная оценка эффективности абсорбционной первапорации в процессе разделения бинарных газовых смесей на основе метана с сопутствующими примесями – диоксид углерода и сероводород. Показано влияние состава жидкого абсорбента и степени отбора продукта на эффективность разделения (селективность и производительность). Было продемонстрировано, что предлагаемая гибридная схема может рассматриваться как перспективный подход к очистке природного и биогаза по сравнению с другими методами на основе мембран, такими как традиционное мембранное газоразделение и мембранные контакторы.

Для изучения и оптимизации системы были приготовлены бинарные газовые смеси $CH_4CO_2$ и $CH_4/H_2S$ с содержанием $CH_4$ 80%об. В качестве газоразделительной мембраны была использована коммерчески доступная эластомерная поли(диметилсилоксановая)-поли (дифенилсилилсвеоксановая) мембрана (ЛЕСТОСИЛ), а в качестве абсорбента использовались водные растворы ионных жидкостей [bmim][$Tf_2N$] и [bmim][$BF_4$]. Массовые доли воды в приготовленных бинарных растворах изменялись с шагом 0,05%масс. от 0,05 до 0,20. Экспериментальная установка, предназначенная для оценки эффективности разделения методом абсорбционной первапорации оснащена ГХ/ПИД системой для анализа состава потока пермеата, а ключевым компонентом является абсорбционно-первапорационный мембранный модуль (Рисунок 1).

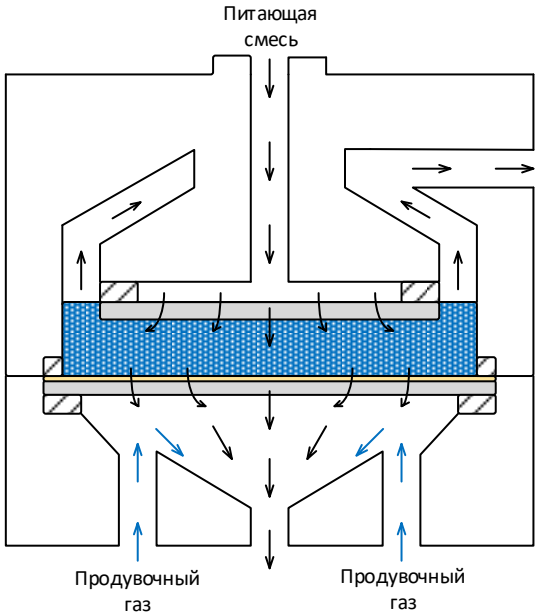



Рис. 1 – Принципиальная схема абсорбционно-первапорационного модуля

Эффективность предлагаемого метода была оценена экспериментально и сравнена с традиционным мембранным газоразделением. Кроме того, была измерена проницаемость индивидуальных газов ($CH_4$, CO2 и $H_2S$) через комбинированную систему мембрана-абсорбент. На примере разделения бинарных газовых смесей было показано, что метод абсорбционной первапорации всегда превосходит метод мембранного газоразделения, более того, результаты измерения проницаемости индивидуальных газов демонстрируют аналогичные зависимости.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках проекта № 18-38-00846 мол_а.*

**********

## ИМПУЛЬСНАЯ ФОТОННАЯ ОБРАБОТКА АМОРФНЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Al-Fe-Ni-La

**Бахтеева Н.Д.[1], Тодорова Е.В.[1], Канныкин С.В.[2], Васильев А.Л.[3], Колобылина Н.Н.[3]**

*[1] ИМЕТ РАН, Москва, Россия*

*[2] ВГУ, г. Воронеж, Россия*

*[3] НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия*

nbach@imet.ac.ru

PULSE PHOTON PROCESSING OF AMORPHOUS ALLOYS OF THE SYSTEM Al-Fe-Ni-La

Multiphase nanocomposite gradient structure (for phase composition, hardness) at the pulse photon processing with gas-discharge lamp radiation treatment (IFO) is obtained in aluminum amorphous alloys (Al=85 at. %) alloyed with transition (Ni=5÷7 at. %, Fe=4÷7 at. %) and rare-earth (La=3÷4 at. %) elements. IFO critical parameters when crystallization at subsurface layers of amorphous ribbons at the radiation treatment side starts are defined (fluence F=10 J/cm$^2$; duration τ~0,5 sec). It is shown that alloy composition alteration within the bounds of the indicated alloying elements content does not have significant influence on IFO critical parameters. Through-thickness crystallization of the amorphous ribbons (25-micron thickness) was observed after IFO with F≥20 J/cm$^2$. Hardness of alloys after IFO with different parameters is determined. Alloys' phase composition was analyzed after the IFO with various parameters.

Одним из способов получения многофазных нанокомпозитов с контролируемым фазовым составом и размером зерна является аморфизация сплавов при высокоскоростной закалке из жидкого состояния с последующей фотонной обработкой в условиях излучения газоразрядных ламп.

Задачей исследования было изучить возможности получения многофазных нанокомпозитов в аморфных сплавах на основе алюминия (85 ат. %) при импульсной фотонной обработке в условиях излучения газоразрядных ламп.

Исследуемые аморфные ленты из сплавов на основе Al (85 ат. %), легированного переходными (Ni=5÷7 ат. %; Fe=4÷7 ат. %) и редкоземельным (La=3÷4 ат. %) элементами, получены методом спиннингования. Методами трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ), рентгенофазового (РФА) и микрорентгеноспектрального (МРСА) анализов а также методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) исследована структура сплавов в исходном состоянии и после импульсной фотонной обработки (ИФО) с параметрами: флюенс Е=10-30 Дж/см$^2$, время обработки τ=0,5…1,5 с. Механические свойства оценивали по результатам измерения микротвердости при нагрузке 10 г, 10 сек.

Сплавы $Al_{85}Ni_5Fe_7La_3$ и $Al_{85}Ni_7Fe_4La_4$ после спиннингования имели ренгтеноаморфную структуру, для которой характерно несимметричное двугорбое гало. Их микротвердость составляет 456 HV и 406 HV – соответственно [1].

Методом ДСК установлено, что кристаллизация аморфных лент при непрерывном нагреве является многофазной и развивается поэтапно. Каждой стадии кристаллизации соответствет экзотермический пик тепловыделения на ДСК-кривых Кристаллизация в сплаве $Al_{85}Ni_5Fe_7La_3$ начинается при Т=282°С с выделения твердого раствора на основе алюминия в кристаллическом состоянии (Alкр). Затем выделяются интерметаллиды $Al_{11}La_3$ и $Al_9Fe_{2-x}Ni_x$ одновременно, о чем свидетельствует сдвоенный пик тепловыделения с максимумом при 365°С.

В сплаве $Al_{85}Ni_7Fe_4La_4$ с повышенным содержанием никеля температура кристаллизации повышается до 286°С. Асимметрия первого пика тепловыделения на ДСК-кривых обусловлена одновременным выделением Alкр и интерметаллидов на первом этапе кристаллизации.

С целью создания структуры нанокристаллического композита в алюминиевых сплавах исходно аморфные ленты подвергали ИФО в широком интервале параметров обработки. При облучении флюенс (F) изменяли от 10 до 30 Дж/см$^2$. Комплексное исследование структуры методами РФА и ПЭМ показало, что кристаллизация развивается многофазная. Формируется градиентная структура по сечению ленты. Объемная доля кристаллизации в приповерхностных слоях лент со стороны

облучения больше, чем с противоположной стороны ленты. Кристаллизация начинается с выделения нанозерен (Alкр) размером ~10 нм при F=15 Дж/см$^2$, которым соответствуют множественные пики интенсивности на рентгеновских дифрактограммах. Электронно-микроскопически наряду с нанокристаллическим Alкр в структуре обнаружены интерметаллиды $Al_{11}La_3$ и $Al_9Fe_{2-x}Ni_x$. Показано, что кристаллизация в объеме лент не завершается, частично сохраняется аморфная фаза.

По мере увеличения флюенса до F=30 Дж/см$^2$ при сохранении фазового состава, возрастает доля кристаллизации, увеличивается средний размер зерна, меняется морфология фаз.

После обработки с F≥20 Дж/см$^2$ развивается сквозная многофазная кристаллизация во всем объеме лент. В структуре резко возрастает объемная доля интерметаллидов, размер отдельных интерметаллидных зерен при F=30 Дж/см$^2$достигает 1 мкм при среднем размере зерен ~130 нм. Фазовый состав сохраняется.

Структурные изменения, сопровождающие ИФО-обработку аморфных сплавов, приводят к изменению механических свойств. Максимальная микротвердость лент 611,4 HV получена после ИФО с F=10 Дж/см$^2$, что превышает микротвердость в исходном состоянии (456 HV) на 30 %. Такая твердость практически сохраняется после ИФО с F=10 Дж/см$^2$. Увеличение флюенса до F=25-30 Дж/см$^2$ приводит к заметному снижению микротвердости до 484 и 475 HV соответственно. Полученным значениям твердости соответствует полностью закристаллизованная структура со средним размером зерен ~130 нм, характеризующаяся разнозернистостью.

Полученные результаты имеют значение при использовании высокопрочных алюминиевых сплавов в аморфном состоянии для получения аморфно-нанокристаллических многофазных композитов с высокими прочностными характеристиками в условиях импульсной фотонной обработки. ИФО как способ обработки является перспективным для создания нанокристаллических покрытий, градиентных и нанокомпозитных структур в изделиях из аморфных сплавов.

*Работа выполнялась по государственному заданию № 007-00129-18-00.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Бахтеева Н.Д., Тодорова Е.В., Колобылина Н.Н., Васильев А.Л., Сиротинкин В.П. Структура поликристаллических сплавов системы Al-Ni-Fe-La после закалки и пластической деформации сдвигом под давлением // Металлы, 2013, №2, С. 55-68.

**********

## СЕДИМЕНТАЦИОННАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ СУСПЕНЗИЙ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА (III) В УГЛЕВОДОРОДНОЙ СРЕДЕ

**Балташ Р.М.[1], Годымчук А.Ю.[1,2], Копытов М.А.[3]**

*[1]Томский политехнический университет, Томск, Россия*

*[2]НИТУ «МИСиС», Москва, Россия*

*[3]Институт химии нефти СО РАН, Томск, Россия*

risabaltash@gmail.com

SEDIMENTATION STABILITY OF SUSPENSIONS OF IRON OXIDE (III) IN THE HYDROCARBON MEDIUM

Baltash R.M., Godymchuk A.Yu., Kopytov M.A

In this work the influence of the nature of the dispersion medium and the hold-up time on the light transmission coefficient variation of suspensions of iron oxide nanoparticles stabilized with sodium oleate was shown. The conclusion about the sedimentation stability of the prepared suspensions based on toluene and industrial oil was made.

В нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности в последние годы уделяется внимание разработке новых технологий с использованием свойств наноразмерных каталитических систем. По каталитическим свойствам такие системы схожи с традиционными гетерогенными катализаторами, однако они способны проявлять высокую активность в процессе превращения тяжелого углеводородного сырья [1].

Наноразмерные каталитические системы можно получить диспергированием каталитически активных частиц в углеводородной среде. Получаемые суспензии должны быть устойчивы к агрегации. Наночастицы оксида железа активно применяются в качестве катализаторов для нефтехимической промышленности [2,3]. Однако в литературе недостаточно данных по

приготовлению устойчивых суспензий наночастиц оксида железа.

Целью данной работы являлось определение влияние природы дисперсионной среды на седиментационную устойчивость суспензий наночастиц в углеводородной среде.

В работе исследовали нанопорошок оксида железа, полученный с помощью электрического взрыва проводника (ООО «Передовые порошковые технологии», г.Томск). Согласно данным рентгенофазового анализа, низкотемпературной адсорбции азота и сканирующей электронной микроскопии нанопорошок имел состав α-$Fe_2O_3$ (гематита) с размером частиц 60…250 нм и удельной поверхностью 2.52 ± 0.03 м$^2$.

Для приготовления суспензий нанопорошка в качестве дисперсионной среды использовали индустриальное масло (*И-8А ГОСТ 20799-88)* и толуол ($C_7H_8$, ТУ 2631-065-44493179-01),. Для увеличения устойчивости суспензий в качестве анионогенный ПАВ использовали олеат натрия ($NaC_{18}H_{33}O_2$, 15%-й раствор, ООО «ИКО-Хим», г.Пермь), хорошо растворимый в выбранных дисперсионных средах. В работе готовили суспензии наночастиц в массовом соотношении «наночастицы : среда : ПАВ» - «0.05:1:10» (взвешивание на аналитических весах Acculab ALC-210D4, погрешность ±0.0001 г). Суспензию обрабатывали ультразвуком в течение 10 мин при 50°C (УЗ ванна ГРАД 28-35, мощность 55 Вт). Седиментационную устойчивость суспензий оценивали как изменение коэффициента светопропускания (ΔT, %) суспензий в течение 60 мин, измеряемом на цифровом спектрофотометре PD-303 Apel при λ=520 нм. Эксперимент повторили 3 раза. Каждую суспензию оставляли на сутки и затем измеряли $\Delta T_{60}$ после обработки ультразвуком в течение 5 мин. Калибровку прибора (T=100%) проводили по светопропусканию воды.

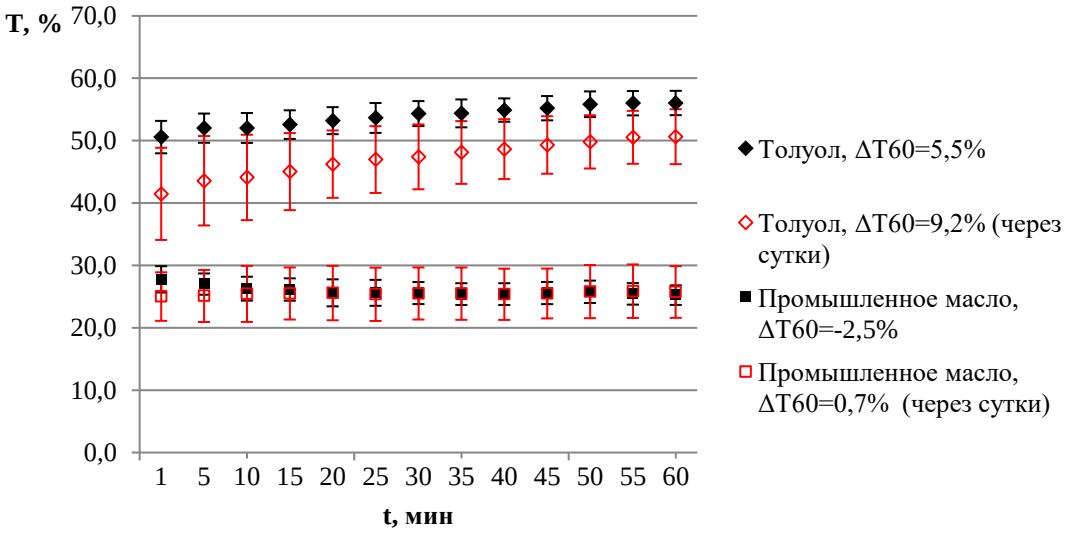



Рис. 1. Изменение коэффициента светопропускания суспензий наночастиц оксида железа

Величина T,% в суспензиях с толуолом значительно выше, чем в масле, это обуславливается тем, что промышленное масло непрозрачное, поэтому мы не можем судить о распространении частиц по данному значению T,%. Однако его изменение косвенно показывает скорость осаждения частиц или седиментационную устойчивость: чем меньше абсолютное значение $\Delta T_{60}$, тем более устойчива суспензия.

$\Delta T_{60}$ свежеприготовленных суспензий с толуолом и ПАВ составил 5.5%, а с промышленным маслом и ПАВ –2.5% (рис.1). Отрицательное значение $\Delta T_{60}$ может свидетельствовать о флокуляции частиц в масле или частичном расслоении органической среды – промышленного масла с ПАВ – олеатом натрия. Для системы промышленное масло – олеат натрия без добавления наночастиц $\Delta T_{60}$ составило –2.8%.

После суточного выдерживания суспензий свойства суспензий значительно изменились. В системе на основе толуола седиментационная устойчивость уменьшилась: для суспензий $\Delta T_{60}$ увеличилось почти в 1.7 раз (рис.1). В то время как в промышленном масле коэффициент светопропускания суспензий изменяется в пределах ошибки, что показывает высокую устойчивость образующихся суспензии к осаждению.

Таким образом, в работе на примере электровзрывных наночастиц оксида железа, стабилизированных олеатом натрия, показано влияние природы дисперсионной среды и времени выдерживания на изменение коэффициента светопропускания суспензий и сделан вывод о

седиментационной устойчивости образующихся суспензий на основе толуола и промышленного масла.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Хаджиев С.Н. // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 1
2. Лядов А.С., Кочубеев А.А., Маркова Е.Б, Паренаго О.П., Хаджиев С.Н. Особенности восстановления и хемосорбционные свойства наноразмерного оксида железа (III) // Наногетерогенный катализ. 2016. Том 1. № 2. с. 129-135,
3. Sun Z.Q. Large-scale synthesis and catalysis of oleic acid-coated Fe2O3 for co-liquefaction of coal and petroleum vacuum residues // Fuel Processing Technology. 2015. Vol 139. p 173-177

**********

## ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА КОНДЕНСИРОВАННОЙ И ПАРОВОЙ ФАЗЫ ПРИ НАГРЕВАНИИ СПЛАВА ВУДА

**Барбин Н. М.[1, 2], Тикина И. В.[1], Терентьев Д. И.[1], Алексеев С. Г.[1,3]**

*[1]Уральский институт государственной противопожарной службы МЧС России*
*Россия, 620062, Екатеринбург, ул. Мира 22*
*[2]Уральский государственный аграрный университет*
*Россия, 620075, Екатеринбург, ул. К. Либкнехта 42*
*[3]НИЦ «Надежность и ресурс больших систем и машин» УрО РАН, Екатеринбург*
*N.M.Barbin@mail.ru*

CHANGES IN THE COMPOSITION OF CONDENSED AND VAPOR PHASE DURING HEATING OF WOOD'S ALLOY

In this work, the composition and pressure of the vapor phase components over the melt Bi(42%)+Pb(30.6%)+Sn(10%)+Cd(7.4%) at a pressure of $10^5$ Pa in the temperature range 300-3000K are determined by thermodynamic modeling.

В данной работе методом термодинамического моделирования определены составы и давление компонентов паровой фазы над расплавом Bi(42%)+Pb(30,6%)+Sn(10%)+Cd(7,4%) при давлении $10^5$ Па в интервале температур 300-3000К.

Для исследования физико-химических процессов, происходящих в сплаве Вуда при нагревании, и исследования испарения сплава Вуда и изучения физико-химических процессов, происходящих в парах, применяли метод термодинамического моделирования [1,2]. Этот метод был успешно применен для изучения термических свойств сплава Pb-Bi [3-6].

На рисунке 1 приведен равновесный состав конденсированной фазы сплава Bi(42,0%)+Pb(30,6%)+Sn(10,0%)+Cd(7,4%) при давлении $10^5$ Па в интервале температур 300-3000К.

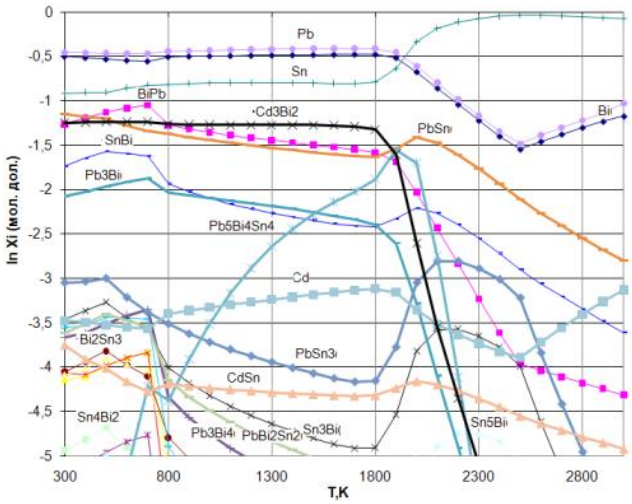



Рис. 1. Равновесный состав металлической фазы для сплава Bi-Pb-Sn-Cd при p=$10^5$ Па

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. *Ватолин Н.А., Моисеев Г.К. Трусов Б.Г.* Термодинамическое моделирование в высокотемпературных системах.- М.: Металлургия, 1994

2. *Моисеев Г.К., Вяткин Н.А., Барбин Н.М.* Применение термодинамического моделирования для изучения взаимодействий с участием ионных расплавов. – Челябинск: Из-во ЮУрГУ, 2002

3. *Барбин Н.М., Казанцев Г.Ф., Ватолин Н.А.* Переработка вторичного свинцового сырья в ионных солевых расплавах – Екатеринбург: УрО РАН, 2002

4. *Barbin. N., Terentiev.D., Alexeev.S., Barbina.T.*// Camputational Materials Science. 2013. 66. P.28

5. *Терентьев Д.И., Барбин Н.М., Борисенко А.В., Алексеев С.Г.*// Перспективные материалы. 2011. №13. С.858

6. *Терентьев Д.И., Барбин Н.М., Борисенко А.В., Алексеев С.Г.*// Прикладная физика. 2012. №3. С.32

**********

## ВЛИЯНИЕ ЗАКИСИ АЗОТА НА СООТНОШЕНИЕ АМОРФНЫХ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ В НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНКАХ SIPOS

**Барков К. А., Терехов В. А., Ивков С. А., Локтионова О. Е., Домашевская Э. П.**

*Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия*

barkov@phys.vsu..ru

## INFLUENCE OF NITROGEN OXIDE ON THE RELATION OF AMORPHOUS AND CRYSTALLINE PHASES IN NANOCMPOSITE FILMS SIPOS

Barkov K. A., Terekhov V. A., Ivkov S. A., Loktionova O. E., Domashevskaya E. P.

*Voronezh State University, Voronezh, Russia*

The results of complex research show that SIPOS films obtained by chemical vapor deposition from the gas phase of SiH4 with the addition of nitrogen oxide N2O at a pressure of 0.15 mm Hg and a temperature of 635 ° C, represent composite layers of amorphous silicon with a certain content of silicon suboxides and inclusions of silicon nanocrystals. With an increase in the ratio of N2O/SiH4 from 0.05 to 0.15, the contribution of the a-SiOx suboxide phase increases from 20 to 35 atomic%, and silicon nanocrystals size decrease from 7-12 to 1-2 nm, but the main phase is amorphous silicon.

Использование пленок полуизолирующего кремния, легированного кислородом, типа SIPOS (Semi-Insulating Polycrystalline Oxygen-doped Silicon) в качестве пассивирующих покрытий полупроводниковых приборов и ИС позволяет повысить пробивные напряжения высоковольтных приборов, так как в них отсутствует, характерный для пленок $SiO_2$, эффект захвата носителей заряда, образующихся в процессе лавинного пробоя [1]. Легирование кислородом происходит непосредственно в процессе осаждения (CVD) слоев SIPOS, путем добавления в технологический реактор $N_2O$, что позволяет варьировать концентрацию кислорода в получаемых пленках, тем самым изменяя их удельное сопротивление в широких пределах ($10^6$-$10^{11}$ Ом·см). Однако фазовый состав пленок SIPOS может сильно изменяться в зависимости от технологических условий их формирования, поэтому современная информация о влиянии $N_2O$ на соотношение аморфного и кристаллического кремния в пленках SIPOS неоднозначна [2]. Это затрудняет процесс воспроизводимого формирования пленок SIPOS с нужным значением удельного сопротивления, а также диагностику качества получаемых слоев.

Исследуемые пленки SIPOS были получены методом химического осаждения из газовой фазы моносилана $SiH_4$ с добавлением закиси азота $N_2O$ при пониженном давлении (P=0.15 мм.рт.ст.) и температуре 635 ºС. В процессе формирования пленок соотношение объемного потока закиси азота к потоку моносилана $\gamma=N_2O/SiH_4$ варьировалось от 0 до 0.15. Толщина полученных слоев SIPOS составляла ~300 нм [3]. Фазовый состав плёнок SIPOS определялся стандартными методами рентгеновской дифракции и ПЭМ, а также методом ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии (УМРЭС). Рентгеновские эмиссионные Si L2.3 спектры отражают плотность электронных состояний в валентной зоне (ВЗ) кремния, которая крайне чувствительна к образованию химической связи, наличию и отсутствию дальнего порядка, поэтому Si L2.3 спектры в различных соединениях кремния сильно отличаются (Рис.1-a). Благодаря этому, метод УМРЭС позволяет устанавливать наличие и соотношение аморфных фаз a-Si и a-SiOx, а также кристаллического c-Si. Для более точного определения фазового состава исследуемого образца по данным УМРЭС согласно методике, описанной в работе [4], проводится компьютерное моделирование экспериментальных рентгеновских эмиссионных Si L2.3 спектров на основе эталонных спектров (Рис.1-b).

По данным рентгеновской дифракции и ПЭМ пленки SIPOS с $\gamma=0$, полученные без добавления

закиси азота $N_2O$ являются поликристаллическими со средним размером кристаллитов Si ~50 нм. По данным УМРЭС пленка SIPOS с γ=0 также является в основном кристаллической, это видно из рентгеновского эмиссионного Si L2.3 спектра пленки SIPOS с γ=0 (Рис.1-b), в котором имеются два максимума плотности электронных состояний при E=89.5 эВ и E=92 эВ, характерные для кристаллического кремния c-Si, однако провал между данными максимумами немного замывается, что обусловлено вкладом аморфного кремния, который возникает на разупорядоченных нанокристаллах. При увеличении γ до 0.05 и 0.1 в спектрах пленок SIPOS (Рис.1-b) провалы между максимумами интенсивности при E=89.5 и 92 эВ практически исчезают. Такое распределение плотности электронных состояний в ВЗ Si наблюдалось в кремнии после большой дозы (~100 мкКл/см$^2$) имплантации ионами аргона Si(Ar) (Рис.1-a), где в матрице аморфного кремния сохраняется небольшое количество упорядоченного кремния [5], о присутствии которого свидетельствует наличие в Si L2.3 спектре Si(Ar) максимума интенсивности при E=92 эВ, характерного для c-Si (Рис.1-a). При дальнейшем увеличении γ до 0.15 рентгеновский эмиссионный Si L2.3 спектр пленки SIPOS (Рис.1-b) становится похожим на спектр a-Si (Рис.1-a), что свидетельствует о преобладании в данной пленке фазы аморфного кремния (таблица 1).

Кроме того, в области 94-96 эВ относительная интенсивность спектра ВЗ пленок SIPOS с γ≥0.05, особенно пленки полученной при γ=0.15, выше интенсивности спектра в кристаллическом c-Si и даже аморфном a-Si кремнии. Такое завышение плотности электронных состояний обусловлено присутствием фазы оксида кремния, т.к. Si L2.3 спектр в оксиде кремния имеет максимум при *hv*≈94.5 эВ (Рис.1-a). Результаты моделирования спектров УМРЭС показывают, что с ростом γ от 0.05 до 0.15 содержание субоксидов кремния a-SiOx увеличивается от 20 мол.% до 35 мол.% (таблица 1)

.

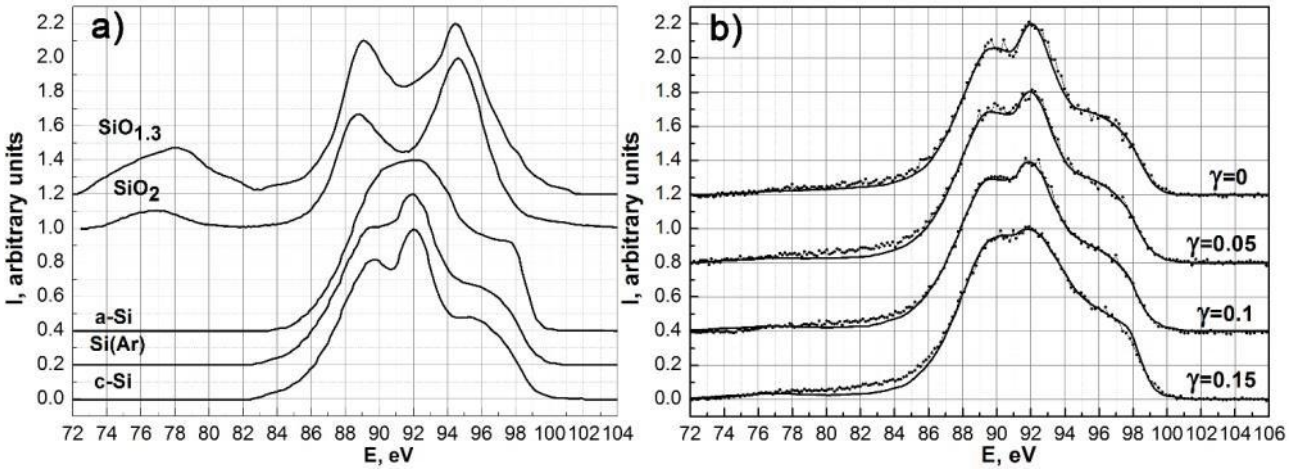



Рис.1 – Рентгеновские эмиссионные Si L2.3 спектры: (a) – в кристаллическом кремнии c-Si, в кремнии после большой дозы имплантации ионами аргона «кремний на пороге аморфизации» Si(Ar), в пленке аморфного кремния a-Si, в диоксиде кремния $SiO_2$ и нестехиометрическом оксиде кремния $SiO_{1.3}$. (b) – в пленках SIPOS с различным γ=N2O/SiH4; (экспериментальные спектры пленок SIPOS изображены точками; спектры смоделированные на основе эталонов изображены сплошной линией).

Таблица 1 – Фазовый состав пленок SIPOS с различным γ по данным УМРЭС.

| Соотношение γ=$N_2O/SiH_4$ | c-Si | Si(Ar) | a-Si | $SiO_{0.47}$ | Погрешность |
|---|---|---|---|---|---|
| γ=0 | 80 % | - | 20 % | - | 5% |
| γ=0.05 | 30 % | 50 % | - | 20 % | |
| γ=0.1 | - | 70 % | - | 30 % | |
| γ=0.15 | - | 25 % | 40 % | 35 % | |

Результаты комплексных исследований показывают, что пленки SIPOS, полученные методом химического осаждения из газовой фазы $SiH_4$ с добавлением закиси азота $N_2O$ при давлении 0.15 мм.рт.ст. и температуре 635 °C, представляют композитные слои аморфного кремния с некоторым содержанием субоксидов кремния и включениями нанокристаллов кремния. С ростом соотношения $N_2O/SiH_4$ от 0.05 до 0.15 вклад субоксидной фазы a-SiOx увеличивается от 20 до 35 ат.%, а размеры нанокристаллов кремния уменьшаются от 7-12 до 1-2 нм, но основной является фаза аморфного кремния.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:
1. T. Matsushita et. al. IEEE Transactions on electron devices,1976, V. ED-23, N.8, P.826-831.
2. S. Schamm et. al. Materials Science and Engineering, 2004, V. B107, P. 58–65.
3. Э.П. Домашевская и др. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2015, Т.12, с. 24-31.
4. V.A. Terekhov et. al. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 2001, V.114-116, P. 895-900.
5. В. А. Терехов и др. Поверхность. Физика, химия, механика, 1990, Т. 10, с. 103-108.

**********

## ВЫСОКОТОЧНЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОРОШКООБРАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА БАЗЕ ГОСУДАРСТВЕННОГО ПЕРВИЧНОГО ЭТАЛОНА ЕДИНИЦ ДИСПЕРСНЫХ ПАРАМЕТРОВ АЭРОЗОЛЕЙ, ВЗВЕСЕЙ И ПОРОШКООБРАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ ГЭТ-163

**Магомедов Т. М., Беленький Д. И.**
*Всероссийский научно-исследовательский институт физико-технических и радиотехнических измерений, Менделеево, Россия*
magomedov@vniiftri.ru

## PRECISION MEASUREMENTS OF POWDER MATERIALS PARTICLE SIZE DISTRIBUTION BASED ON STATE PRIMARY STANDARD FOR THE UNITS OF DISPERSE PARAMETERS OF AEROSOLS, SUSPENSIONS AND POWDER MATERIALS GET-163

Magomedov T. M., Belenkii D. I.

In article the problem of lack of specialized reference base and national standards in the sphere of additive technologies, particularly for the equipment and methods used in production, control of properties and the quality of powder materials is designated. The existing methods and measuring instruments of particle size distribution and morphology of powders are considered and also the solution of this problem with use of the technical realization applied in the State primary standard for the units of disperse parameters of aerosols, suspensions and the powder materials GET-163 is proposed.

В статье обозначена проблема отсутствия *специализированной эталонной базы* [1] и *национальных стандартов* [2] в сфере *аддитивных технологий*, в частности по оборудованию и методам, применяемым при производстве, контроле качества и свойств порошкообразных материалов [3]. Рассмотрены *существующие методы и средства измерений гранулометрического состава и морфологии порошков*, а также предложено решение данной проблемы с использованием технических реализаций, применяемых в Государственном первичном эталоне единиц дисперсных параметров аэрозолей, взвесей и порошкообразных материалов ГЭТ-163 [4].

Эталон возглавляет *поверочную схему* для средств измерений дисперсных параметров аэрозолей, взвесей и порошкообразных материалов [5]. В состав эталона входит оборудование, позволяющее решать наиболее актуальные задачи в таких сферах как медицина, микроэлектроника, энергетика, химическая промышленность и материаловедение, нанотехнологии, нефтяная промышленность, пищевая промышленность, биотехнология.

ГЭТ-163 обеспечивает *воспроизведение, хранение и передачу* единиц размеров частиц в аэрозолях, взвесях и порошкообразных материалов в диапазоне от 0,001 до 2000 мкм, счетной концентрации частиц в аэрозолях и взвесях в диапазоне от $10^3$ до $10^{12}$ $м^{-3}$, массовой концентрации аэрозольных частиц в диапазоне от 0,001 до 10000 $мг/м^3$, электрофоретической подвижности частиц в диапазоне от $- 2 \cdot 10^{-7}$ до $+ 2 \cdot 10^{-7}$ $м^2/(В \cdot с)$, дзета-потенциала частиц в диапазоне от - 150 до + 150 мВ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ
1. ГОСТ Р 8.885-2015. Государственная система обеспечения единства измерений. Эталоны. Основные положения. - М.:Стандартинформ, 2015.
2. Федеральный закон от 26.06.2008 № 102-ФЗ "Об обеспечении единства измерений" // Собрание законодательства РФ.
3. Slotwinski J. A. et al. Characterization of metal powders used for additive manufacturing // Journal of research of the National Institute of Standards and Technology. 2014. Т. 119. С. 460.
4. Добровольский В. И. и др. Метрологическое обеспечение измерений дисперсных параметров аэрозолей, взвесей и порошкообразных материалов // Приборы. 2016. № 10. С. 31-35.

5. ГОСТ 8.606-2012. Государственная система обеспечения единства измерений. Государственная поверочная схема для средств измерений дисперсных параметров аэрозолей, взвесей и порошкообразных материалов. - М.:Стандартинформ, 2013.

**********

## ЭКСПРЕСС-АНАЛИЗ РАЗМЕРОВ И ДЗЕТА-ПОТЕНЦИАЛА НАНОЧАСТИЦ ПРИ КОНТРОЛЕ ИСХОДНОГО МАТЕРИАЛА НА ПРЕДПРИЯТИЯХ ПОРОШКОВОЙ ИНДУСТРИИ

**Беленький Д. И., Магомедов Т. М.**

*Всероссийский научно-исследовательский институт физико-технических и радиотехнических измерений, Менделеево, Россия*

belenky@vniiftri.ru

## NANOPARTICLES SIZES AND ZETA POTENTIAL EXPRESS ANALYSIS IN INITIAL MATERIAL'S CONTROL AT THE ENTERPRISES OF POWDER INDUSTRY

Belenkii D. I., Magomedov T. M.

In article, a large influence of the dispersed composition of initial materials' particles on the finished products' quality is indicated. The express analysis' methods for control of nanoparticles' sizes of starting material at the enterprises of powder industry are described. The lack of measurements' unity in this field is noted, which reduces the production efficiency. On the other hand, there is a problem of particles' agglomeration during technological processes (creation of adhesive glasses, multilayer films, extremely pure semiconductor wafers, etc.). One of the reasons for this problem is the lack of precise control of the particles' zeta potential. Method for its solution is proposed.

В статье обозначено большое влияние дисперсного состава частиц исходных материалов на качество получаемой готовой продукции. Описаны методы экспресс-анализа размеров наночастиц при контроле исходного материала на предприятиях порошковой индустрии. Отмечено отсутствие единства измерений [1] в данной области, что снижает эффективность производства. Предложен способ решения данной проблемы, заключающийся в применении средств измерений дисперсного состава частиц, прослеживаемых к первичному эталону и имеющих утвержденные метрологические характеристики [2].

Во второй части статьи раскрыта проблема агломерации частиц при проведении технологических процессов (создание адгезивных стекол, многослойных пленок, особо чистых полупроводниковых пластин и тд.) [3] и предложен способ ее решения. Одной из причин возникновения данной проблемы является отсутствие точного контроля дзета-потенциала частиц.

Важность определения дзета-потенциала состоит в том, что его значение связано с устойчивостью коллоидных систем [4]. Дзета-потенциал определяет степень и характер взаимодействия между частицами дисперсной системы [5].

Для частиц высокое абсолютное значение дзета-потенциала будет означать стабильность, т.е. система будет устойчива к агрегации. При низком абсолютном значении дзета-потенциала притяжение превышает отталкивание и устойчивость коллоидной системы нарушается. Так, коллоиды с высоким дзета-потенциалом являются электрически стабилизированными [6], в то время, как коллоиды с низким дзета-потенциалом склонны коагулировать или флокулировать.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федеральный закон от 26.06.2008 № 102-ФЗ "Об обеспечении единства измерений" // Собрание законодательства РФ.

2. Добровольский В. И. и др. Метрологическое обеспечение измерений дисперсных параметров аэрозолей, взвесей и порошкообразных материалов // Приборы. 2016. № 10. С. 31-35.

3. Суворов А.Л., Богданович Б.Ю., Залужный А.Г., Графутин В.И., Калугин В.В., Нестерович А.В., Прокопьев Е.П., Тимошенков С.П., Чаплыгин Ю.А. Технологии структур кремний на изоляторе. Монография - М.: МИЭТ, 2004.

4. Беленький Д. И., Балаханов Д. М., Лесников Е.В.. Определение дзета-потенциала. Краткий обзор основных методов. Аналитика. 2017. №3

5. Miller J.F. The determination of very small electrophoretic mobilities in polar and non polar colloidal dispersions using phase analysis light scattering. J. Colloid Interface Sci. 1991. 143. pp. 532–553

6. Беленький Д.И. Зависимость дзета-потенциала от ионной силы и pH среды. Метрология в XXI веке. Доклады IV научно-практической конференции молодых ученых, аспирантов и специалистов. Всероссийский научно-исследовательский институт физико-технических и радиотехнических измерений. 2016. С. 139-145.

**********

## НАНОДИСПЕРСИИ НА ОСНОВЕ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ КАК ДОПИРУЮЩИЕ АГЕНТЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

**Белова И.А., Гродский А.С., Макулова В.С., Щепкина М.М., Клёнова А.О., Семакина А.И.**
*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*
*e-mail: victoria.makulova@mail.ru*

NANODISPERSIONS BASED ON RARE-EARTH OXYGEN-CONTAINING COMPOUNDS AS DOPANTS FOR OBTAINING FUNCTIONAL MATERIALS

Belova I.A., Grodskii A.S., Makulova V.S., Shchepkina M.M., Klyonova A.O., Semakina A.I.

The purpose of this paper was to obtain nanodispersions based on rare-earth (Nd, Pr, Sm, Er) oxygen-containing compounds. Some colloid-chemical properties such as concentration, particle shape and size of disperse phase, pH, band of aggregative stability and ζ-potential were determined.

В настоящее время все больше работ посвящается получению различных функциональных материалов в высокодисперсном состоянии и исследованию их свойств. При этом значительное внимание уделяется системам на основе лантаноидов. Особое строение этих элементов придает им большое количество уникальных свойств, некоторые из которых в данный момент, возможно, еще не исследованы подробно и не нашли применения. Материалы на основе редкоземельных элементов представляют интерес для широкого круга специалистов, в частности, при разработке эффективных катализаторов и люминофоров нового поколения, каталитически активных мембран, селективных слоев, модифицированной циркониевой керамики, онкомаркеров и контрастирующих веществ.

Учитывая достаточно высокую стоимость исходных прекурсоров на основе редкоземельных элементов, их целесообразно использовать в качестве модифицирующих добавок при получении композиционных функциональных материалов.

Целью данного исследования являлось получение нанодисперсий (гидрозолей) на основе соединений следующих редкоземельных элементов: неодима, празеодима, самария и эрбия, а также определение их коллоидно-химических характеристик, обусловливающих агрегативную устойчивость.

Гидрозоли получали методом конденсации, описанном в работе [1]. По данным рентгенофазового анализа частицы в полученных золях представляют собой смесь кислородсодержащих соединений с преобладанием гидроксидов и оксогидроксидов. После термообработки свыше 600°C указанные соединения для всех элементов переходят в оксиды. Размер и форму частиц в золях определяли с помощью фотон-корреляционной спектроскопии и по данным электронно-микроскопических исследований. Знак заряда поверхности частиц и величину электрокинетического потенциала находили по результатам измерений на приборе Photocor Compact-Z. Концентрацию частиц дисперсной фазы определяли фотометрическим титрованием.

Частицы во всех синтезированных золях в исследованном интервале pH среды были положительно заряжены. Полученные характеристики для всех систем представлены ниже в таблице.

| Вещество дисперсной фазы | Концентрация, г/л | Размер частиц, нм | Форма частиц | pH свежеприготов-ленного золя | Область устойчивости | ζ-потенциал, мВ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Соединения Nd | 10 | 90-110 | палочкообразные | 7.8 | 6.5-10.0 | 20-30 |
| Соединения Pr | 20 | 40-60 | палочкообразные | 8.7 | 5.0-10.0 | 40-60 |
| Соединения Sm | 27 | 80-100 | сферические/ палочкообразные | 8.3 | 8.0-10.0 | 25-35 |
| Соединения Er | 36 | 75-85 | сферические | 8.5 | 7.5-8.6 | 30-35 |

Как видно из таблицы, исследуемые золи устойчивы довольно в узком интервале значений pH среды. Частицы в золях могут иметь различную форму (от сферических до анизометричных), что

определяется, прежде всего, условиями синтеза.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:
1. А.В. Малова, А.С. Гродский, И.А. Белова. Коллоидный журнал. 2016. Т. 78. №4. С. 450-457.

**********

## ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ $MoS_2$ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ПРОТОНОВ

**Бурханов Г.С.[1], Лаченков С.А.[1], Кононов М.А.[2]**

*[1]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, г. Москва*

*[2] Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, г. Москва*

lachenck@imet.ac.ru

THE CHANGE IN THE CONDUCTIVITY OF $MoS_2$ UNDER THE INFLUENCE OF PROTONS

A significant increase (by 10,000 times) in the electrical conductivity of the film semiconductor $MoS_2$ was found in the continuous injection of its protons under dynamic equilibrium conditions. When the injection of protons into $MoS_2$ is stopped, the effect disappears.

Сравнительно недавно японские физики опубликовали статью [ 1 ] в которой показали, что если пленки $MoS_2$ допировать электронами, то при достижении некоторой оптимальной величины электрических зарядов в образце возникает сверхпроводимость с $T_к \sim 10,5$ К. Известно также, что интеркалирование щелочными металлами полупроводникового соединения $MoS_2$ может вызвать появления у него эффекта сверхпроводимости при $T_к \approx 6$ К [2,3].

В работе [ 4 ], используя ионный источник (ИИ), мы исследовали влияние ионов водорода на соединения FeSe и $MoS_2$. Было установлено, что после воздействия водорода ( протонов) наблюдается остаточный эффект: электросопротивление $MoS_2$ возрастает примерно на порядок, а масса образца увеличивается.

Задачей настоящей работы было исследование поведения электропроводности пленочного полупроводника $MoS_2$ в процессе непрерывной инжекции его протонами от ионного источника (ИИ) в условиях установившегося динамического равновесия.

Для создания непрерывного потока протонов на пленочный образец использовался стационарный ионный источник (ИИ) с холодным катодом и магнитным полем, формирующим ионный пучок ( ионизация водородного пучка ~ 80%.) относительно небольшой интенсивности (~ 0,01мА/см$^2$ ). Энергия ионов водорода составляла в среднем 4000 эВ. Схема установки для создания непрерывного подвода ионов водорода на поверхность пленки $MoS_2$ приведена на рисунке.

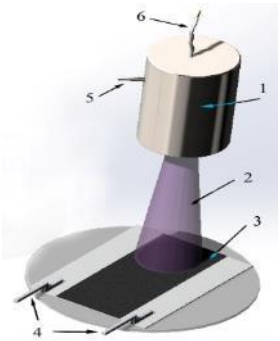



Схема установки для непрерывного подвода ионов водорода на поверхность пленки $MoS_2$. ( 1-ионный источник; 2-поток ионов $H^+$ ; 3- поверхность пленки $MoS_2$ , 4- медные проводники , 5- ввод водорода, 6- напряжение на ионном источнике.

Тонкие пленки из слоистого кристаллического соединения $MoS_2$ были получены на поверхности шлифованных подложек из стекла (30х40мм), механическим втиранием порошка в шероховатую поверхность. По нашим оценкам эффективная толщина пленки $MoS_2$ составляет ~ $5\cdot 10^{-6}$ м, а удельное электросопротивление ~ $10^5$ ом·м.. На приготовленные таким способом пленки ( из $MoS_2$ ), были нанесены две серебряные полоски, к которым крепились тонкие медные проводники, с использованием токопроводящего серебряного клея. Величина электросопротивления

тонкопленочного образца $MoS_2$, изготовленного выше описанным способом, была измерена с использованием терроомметра Е6-13 и составила ~ $(2 \pm 0{,}1)\cdot 10^{10}$ ом.

Для точной оценки величины электропроводности пленочного образца $MoS_2$ , в процессе воздействия протонов, была использована специальная компенсационная схема, которая учитывала возникновение «паразитной» ЭДС ~15 В (электродвижущая сила) . С учетом «паразитной» ЭДС и ошибки эксперимента была рассчитана величина электросопротивления образца $(3{,}1\pm0{,}8)\cdot 10^6$ ом , что примерно на четыре порядка меньше чем у исходной пленки $MoS_2$. Можно считать, что удельное сопротивление пленки $MoS_2$ также уменьшилось на 3-4 порядка и составило ~ $(10^1 – 10^2)$ ом·м.

Падение на 4-е порядка электросопротивления пленочного образца $MoS_2$, в результате инжектирования в него протонов можно связать с возникновением переизбытка последних. Возможность возникновения переизбытка положительных зарядов можно рассмотреть в простейшем случае с формулой электропроводности, которая в первом приближении имеет вид:

$$\sigma = \frac{n \cdot e^2 \cdot \tau}{m}$$

где σ – электропроводность; e – элементарный заряд; τ - время свободного пробега; m – масса носителя.

С учетом возрастания электропроводности на 4-е порядка, массы носителей на 3-и порядка и неизменности времени свободного пробега (τ), можно считать возрастание концентрации носителей не менее чем на 4-е порядка.

Поскольку концентрация носителей - электронов в $MoS_2$ ~$10^{16}$ $м^{-3}$ , что на 12-13 порядков меньше чем в металле ( $10^{28}$ - $10^{29}$ $м^{-3}$), разумно предположить, что «время жизни» протонов, в таких объектах , может быть больше чем в металле.

Нами показано, что ионы водорода являются хорошим инжектирующим источником положительных зарядов, позволяющих резко повысить электропроводность высокоомного полупроводника $MoS_2$. Наблюдаемый впервые эффект хорошо воспроизводится. Для более корректного определения носителей, повышающих скачком электропроводимость образца, следует выполнить ряд дополнительных тонких экспериментов. Но роль протонов несомненна. Следует также ожидать, что имеют место процессы, связанные с образованием дополнительных свободных носителей. Нельзя исключать выбивания протонами в пленочном образце электронов и появления положительно заряженных “ дырок ”.

1. Обнаружен хорошо воспроизводимый эффект падения электросопротивления ( в 10000 раз) пленочного образца полупроводника $MoS_2$ при непрерывном инжектировании протонов в условиях динамического равновесия и его исчезновение с прекращением инжектирования.
2. Показано, что наряду с традиционным допированием, существует принципиальная возможность управления свойствами вещества воздействием на него носителей электрических зарядов с разными знаками , массами и энергией.

*Работа выполнялась по государственному заданию № 007-00129-18-00*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. J. T. Ye, Y. J. Zhang, R. Akashi, M. S. Bahramy, R. Arita, Y. Iwasa. Science 2012, V. 338 , p.1193-
1196.
2. Gamble F. R.,. DiSalvo F.J,. Klemm R.A., Geballe T. H. Science 1970, V.168, p. 568
3. Somoano, R. B. & Rembaum, A. Phys. Rev. Lett. 1971, V.27, p. 402–404.
4. Г.С. Бурханов, С.А. Лаченков, Кононов М.А., Власенко В.А. , Михайлова А.Б. , Кореновский Н.Л. Перспективные материалы. 2017 , №1, с. 54-60.

**********

# УСТОЙЧИВОСТЬ К ГИДРОЛИЗУ РАЗЛИЧНЫХ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ТЕРМОСТОЙКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИИМИДОВ

**Быкова Е.Н., Гофман И.В., Власова Е.Н., Иванькова Е.М.**

*Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия*

bykova.elena.n@gmail.com

SUSTAINABILITY TO HYDROLYSIS OF VARIOUS COMPOSITE FILMS BASED ON THERMO-RESISTANT AROMATIC POLYIMIDES

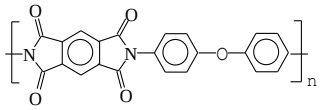
Bykova E.N., Gofman I.V., Vlasova E.N., Ivan'kova E.M.

Changes in mechanical and thermal properties of films of matrix polyimide and nanocomposites based on them filled with carbon nanoparticals in the course of hydrolysis in aqueous alkali solutions have been studied. Objective of this work was to obtain systematic information on the effect of carbon nanoparticles introduced into matrix polyimides of different chemical structure on the stability of the films to prolonged action of hydrolyzing agents. The hydrolytic stability of the materials studied was shown to be largely determined by the density of molecular packing.

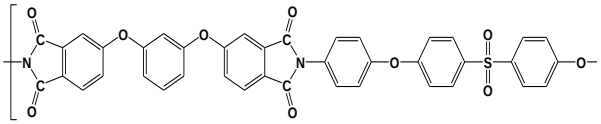
В настоящее время наблюдается стремительное развитие полимерной науки в области разработки и исследования свойств новых полимер-неорганических нанокомпозиционных материалов [1-3]. Однако, несмотря на очевидные успехи, достигнутые в работах этого направления, к настоящему моменту есть ряд вопросов и проблем, которые оставались до сих пор вне поля зрения исследователей. И одним из таких практически неисследованным вопросом остается характеризация гидролитической стабильности нанокомпозитных пленочных материалов, полученных в результате введения углеродных наночастиц в матрицу полимера.

Целью работы являлось получение систематической информации о влиянии углеродных наночастиц различного типа, вводимых в термостойкие ароматические полиимидные пленки (ПИ) различной химической структуры, на устойчивость полученных пленочных материалов к длительному действию активных гидролизующих сред.

В качестве полимеров, на основе которых формировали нанокомпозитные пленки, использовали поли-4-4'-оксидифениленпиромеллитимид (ПИ-1) и поли-1,3-бис(3',4-дикарбоксифенокси)бензол [4,4'-бис(4'-N-фенокси)дифенилсульфон]имид (ПИ-2):



ПИ-1



ПИ-2

Эти ПИ существенно различаются по строению элементарного звена и конформационной структуре макроцепей, что позволяет сделать достаточно широкие выводы на основе результатов наших исследований.

Для получения нанокомпозитных пленочных материалов на основе ПИ в растворы форполимеров были введены различные углеродные наночастицы - наноконусы/диски, нановолокна, обработанные и необработанные нанотрубки. Нанотрубки обрабатывали в концентрированной азотной кислоте [4]. Гидролиз пленок проводили в концентрированном (30 %) растворе щелочи NaOH.

Данное исследование включало в себя изучение изменения механических и термических характеристик исследуемых пленок ПИ и нанокомпозитов на их основе при длительном воздействие гидролитически активной среды (щелочной раствор).

Проведенное исследование показало перспективность введения углеродных наночастиц в матрицу ароматического ПИ как способа приготовления новых нанокомпозиционных материалов, характеризующихся высокими механическими и термическими характеристиками в сочетании с высоким уровнем гидролитической стабильности. Однако, как показали наши исследования, следует с осторожностью относиться к выбору полимерной матрицы и наночастиц для формирования нанокомпозитов. Так нанокомпозиты, полученные в результате введение наночастиц в полимерную матрицу ПИ-1, в отличие от нанокомпозитов на основе ПИ-2, характеризуются пониженной стабильностью свойств в процессе воздействия гидролитически активных сред по сравнению с

ненаполненными пленками матричного ПИ. Более того, нанокомпозитные пленки на основе ПИ-1 полностью деструктируют в результате гидролиза в среднем в 2-5 раз быстрее, чем ненаполненные пленки (в зависимости от типа наночастиц).

Причиной выявленных различий в уровне гидролитической стойкости исследованных матричных и нанокомпозитных пленок является наличие некоторого количества избыточного свободного объема. В ряде случаев введение наночастиц в матрицу ПИ-1 привело к увеличению избыточного свободного объема. Это предположение полностью подтверждается результатами денситометрических исследований и электронными микрофотографиями хрупких сколов исследуемых нами нанокомпозитных пленок, которые демонстрируют наличие пор на межфазовых границах полимер-наночастица. Показано, что по мере увеличения избыточного свободного объема наблюдается более интенсивное распространение гидролизующего агента в объеме пленки в процессе ее выдержки в щелочной среде и, соответственно, более глубокое деструктивное воздействие на материал.

Таким образом, интенсивность процессов деструкции полиимидных и нанокомпозиционных материалов на их основе под действием гидролизующих сред можно варьировать в широких пределах не только за счет оптимизации химической структуры этих полимеров, но и за счет повышения средней плотности упаковки.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (№ 18-13-00305) и Министерства образования и науки Российской Федерации (государственный контракт № 14. Z50.31.0002).*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

5. Kumar S. K., Benicewicz B. C., Vaia R. A., Winey K. I. //Macromolecules. 2017. V. 50. №. 3. P. 714.
6. *Hussain F., Hojjati M., Okamoto M., Gorga R. E.* // J. Compos. Mat. 2006. V 40. N 17. P. 1511.
7. *Kasgöz H., Durmus A.*// Polym. for Adv. Technol. 2008. V. 19. N 7. P. 838.
8. Gofman, I. V., Abalov, I. V., Vlasova, E. N., Goikhman, M. J., & Zhang, B. //Fibre Chemistry. 2015. V. 47. №. 4. P. 236-243. DOI: 10.1007/s10692-016-9671-z [Гофман И.В. Абалов И.В., Власова Е.Н., Гойхман М.Я., Zhang B. // Химические волокна. 2015, № 4, С. 14.]

**********

## АРХИТЕКТУРНЫЙ ДИЗАЙН ПОКРЫТИЙ НАПЫЛЕННЫХ ЭЛЕКТРОННО–ЛУЧЕВЫМ МЕТОДОМ

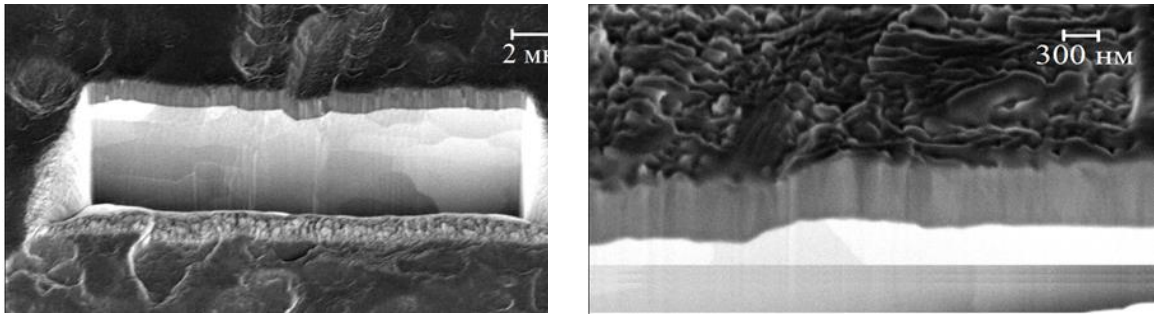
**Хапов А.С., Поротников Л.К., Киселёв В.Г., Чеканов С.В., Военнов А.В.**
*Всероссийский научно – исследовательский институт автоматики им. Н.Л. Духова, Москва, Россия*
vniia4@vniia.ru

ARCHITECTURAL DESIGN OF ELECTRON BEAM DEPOSITION COATINGS

Архитектурный дизайн материалов представляет собой возможность формирования заданного структурного состояния материала [1]. В настоящее время к материалам выдвигаются все более серьезные требования по их свойствам и характеристикам [2]. Для осуществления на практике необходимых качеств материалов используются разнообразные методы получения и контролирования структуры материалов. Одним из способов получения заданной структуры покрытия материала является метод электронно–лучевого напыления. Метод заключается в следующем: при различных высоких температурах капля напыляемого металла под действием тепла электронного пучка испаряется и осаждается на материал – подложку, таким образом, реализуется механизм перевода кинетической энергии пучка в тепловую [3]. Перемещение нагретой зоны в результате отклонения электронного луча, возможность регулирования и контроля нагрева, а также скорости осаждения испаренного материала создают предпосылки для автоматического управления процессом напыления. Метод позволяет получить высокую чистоту, плотность покрытия и однородность осаждаемой пленки, поскольку реализуется автотигельное испарение материала.

Эксперимент проводили на подложках из поли– и монокристаллического молибдена (марки МЧ и МЧВП соответственно). Электронно–лучевым методом на поверхность полированных и не полированных дисков напыляли слой титана марки ВТ1–0. Отклонение от среднего значения шероховатости поверхности полированных образцов не превышало 50 нм, а у не полированного – порядка 1 мкм (рисунок 1). Контроль проводили на оптической измерительной системе TAYLOR

HOBSON TALYSURF CCI. В ходе подбора режимов напыления была выбрана оптимальная для исследования толщина пленки порядка 750 нм.

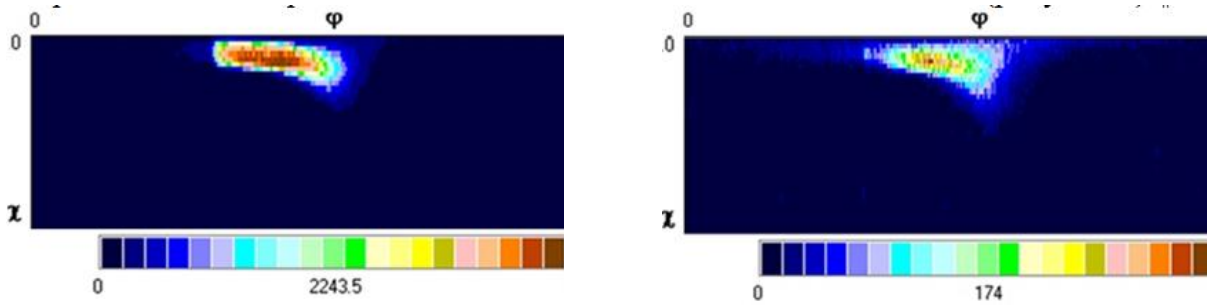



а б

а – увеличение X13000; б – увеличение X45000

Рис. 1 – Морфология поверхности не полированного образца при различных увеличениях

Затем методами рентгеновского дифракционного анализа (РДА) на дифрактометре BRUKER D8 ADVANCE установлены ориентационные соотношения между сопрягаемыми слоями подложки и титана. Также методами рентгеновского текстурного анализа (РТА) определена кристаллографическая ориентация (путем записи прямых полюсных фигур ППФ) и уровень разориентации монокристаллической подложки и напыленного слоя титана (рисунок 2).

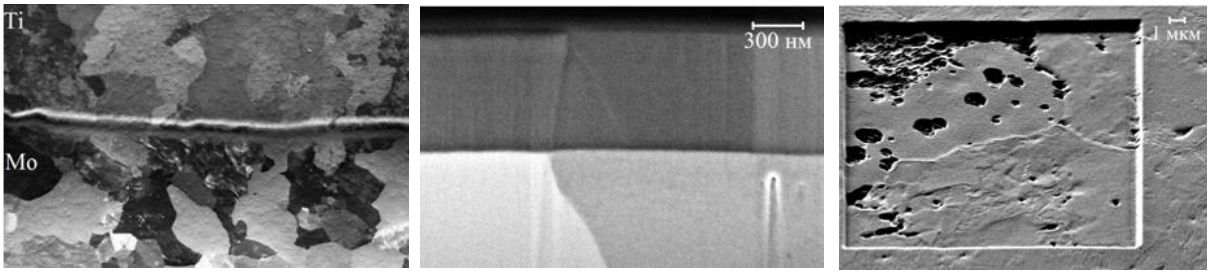



а б

а – ППФ молибденовой подложки; б – ППФ напыленного слоя титана

Рис. 2 – Математическое описание ППФ в декартовой системе координат

Проведен анализ морфологии приповерхностного слоя образцов методом сканирующей электронной микроскопии на двулучевой рабочей станции Carl Zeiss Auriga. Установлено наследование титановым слоем граничной структуры зерен подложки (рисунок 3а). На поперечных срезах образцов найдены характерные места переходов границ зерен молибдена в границы напыленной пленки титана (рисунок 3б). С целью дополнительного подтверждения наследования структуры проведено локальное послойное стравливание ионным пучком участка покрытия титана. В ходе планарного исследования образцов, обнаружена идентичность поверхностной и внутренней структуры покрытия (рисунок 3в).



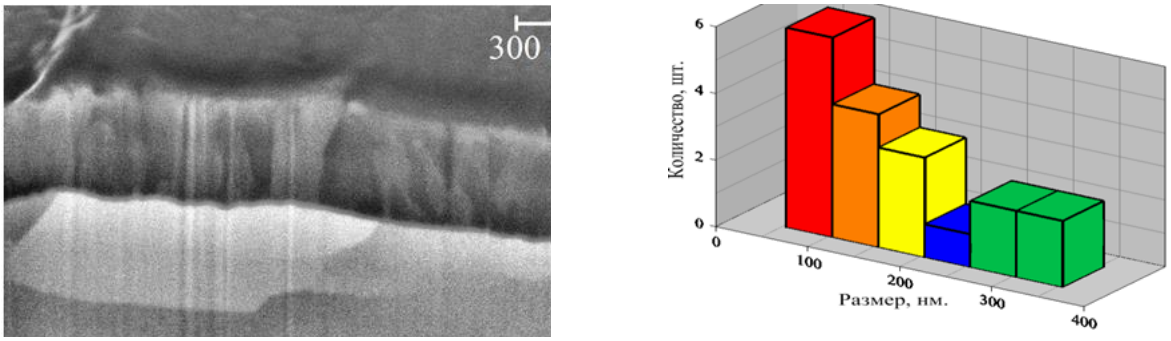

а б в

а – наследование титановым слоем граничной структуры зерен подложки молибдена; б – переход границ зерен молибдена в границы напыленной пленки титана; в – результат послойного ионного травления поверхности образца

Рис. 3 – Морфология поверхностного слоя образцов

Последующее ионное травление позволило визуализировать архитектурное строение подложки,

которое идентично структуре покрытия. На поперечных срезах образцов отмечается мелкодисперсная структура напыленной пленки титана. Данный зернограничный дизайн характерен для электронно–лучевого способа нанесения покрытий. Размер зерен в слое титана варьируется от 80 до 320 нм (рисунок 4а), что в свою очередь не противоречит данным РДА о размере области когерентного рассеяния (ОКР) титана равной порядка 100 нм. Также в работе представлен анализ корреляции размеров зерен с их количеством (рисунок 4б). На поверхности пленки присутствует оксидный слой, толщину которого вычисляли при помощи средств электронной микроскопии, исходя из усредненного профиля контраста. Она составляет порядка 80 нм. Столь большая толщина, определенная данным методом, может быть связана с изменениями в структуре пленки при взаимодействии с ионным пучком микроскопа (аморфизация и имплантация).




а б

а – строение напыленного слоя титана; б – гистограмма распределения количества зерен от их размера

Рис. 4. Распределение размеров зерен (кристаллитов) напыленного слоя титана

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Глезер А.М., Фирстов С.А., Шурыгина П. А., Столяров В.Л. Теоретическая прочность и зернограничный дизайн нанокристаллов / Доклад на 60 Международной научной конференции «Актуальные проблемы прочности», г. Витебск, 2018 г. – Витебск.: ВГТУ. – 596 с.
2. Физическое материаловедение: Учебник для вузов. В 7 т. / Под общей ред. Б.А. Калина / 2 –е изд. перераб.– М.: НИЯУ МИФИ, 2012. Том 5. Материалы с заданными свойствами. / М.И. Алымов, Г.Н. Елманов, Б.А. Калин, А.Н. Калашников, А.А. Полянский, А.В. Шульга. – М.: НИЯУ МИФИ, 2012. – 672 с.
3. Иванов. А., Смирнов. Б. Электронно–лучевое напыление: технология и оборудование // Наноиндустрия. – 2012. – №6. – С.28–34.

**********

## ВЛИЯНИЕ АНИОННОГО СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА НА МОРФОЛОГИЮ ПОРОШКА ТАНТАЛА

**Чернышев А.А.[1,2], Исаков А.В.[1], Аписаров А.П.[1], Зайков Ю.П.[1,2], Габдуллин Р.З.[3]**

*[1]Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия*

*[2]Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия*

*[3]АО «Опытное конструкторское бюро «НОВАТОР», Екатеринбург, Россия*

*aac-vp@yandex.ru*

INFLUENCE OF ANIONIC COMPOSITION OF ELECTROLYTE ON MORPHOLOGY TANTAL POWDER

The production of Ta powders by the method of secondary reduction in NaCl-KCl, NaBr-KBr and NaI-KI melts at 1073 K was studied. It was found that the use of bromide and iodide melt practically does not influence the particle size of the powder obtained. The powders with a small specific surface area of the order of 5-6 $m^2/g$ were obtained. It was found that an increase in the size of the anion leads to an increase in the specific surface area.

В настоящее время более 50% металлического тантала потребляется в виде тонкого порошка для конденсаторов [1]. Так как запасы тантала в земной коре ограниченны, примерно 25 % от общего потребления тантала подвергается вторичной переработке. В основном вторичное сырье

перерабатывается, извлекается электронно-лучевым или вакуумно-дуговым плавлением. Данные методы переработки не могут обеспечивать необходимую крупность и чистоту порошка.

Промышленно порошки тантала, как правило, получают металлотермическим восстановлением солей и/или оксидов тантала, в расплавах галогенидов щелочных металлов. Данным методом, возможно, получать не только тантал, но и другие металлы, такие как ниобий, титан, никель, цирконий, гафний, а также различные сплавы на их основе. Металлотермическое восстановление имеет существенный недостаток, это необходимость предварительного получения металла восстановителя (кальция, магния, натрия). Для решения данной проблемы Окабе и др. разработали металлотермическое восстановление с промежуточной электрохимической реакцией (EMR), в ходе которой выделялся металл-восстановитель [2-3]. Однако EMR метод, не позволяет перерабатывать отходы металлического тантала в одну стадию, поскольку в данном методе в качестве источника тантала используется оксид.

Перспективным методом переработки металлических танталовых отходов является вторичное восстановление, частный случай электролиза расплава солей. Метод вторичного восстановления позволяет перерабатывать металлический танталовый лом в порошок с заданной морфологией в одну стадию. Кроме порошков тантала [4] данным методом получают порошки иридия [5].

В настоящей работе показана принципиальная возможность получения порошков тантала методами вторичного восстановления в расплавах галогенидов щелочных металлов. Рассмотрено влияние анионной подрешётки на удельную поверхность порошка и распределение по размеру частиц.

В качестве сред для вторичного восстановления были выбраны эквимолярные расплавы хлоридов, бромидов и йодидов натрия и калия. Расплавы готовили из индивидуальных солей производства
АО «ЛенРеактив» квалификации ХЧ. Схема электрохимической ячейке и порядок подготовке к эксперименту подробно изложен в работе [4]. Электролиз проводили при температуре 1073 К в атмосфере аргона. Токовая нагрузка составила 500 мА при соотношение катодной и анодной плотностей тока равной 1. По завершению электролиза кварцевую реторту подвергали охлаждению до комнатной температуры в течение 12 часов. После чего затвердевший расплав подвергали механическому измельчению и растворению в дистиллированной воде с добавлением соляной кислоты с целью отделения полученного порошка тантала. Мелкодисперсный порошок отмывали многократной промывкой слабокислым раствором соляной кислоты с последующей отмывкой в ацетоне. Полностью отмытый порошок высушивали при температуре 370 К в сушильном шкафу. Порошки были проанализированы методом BET (СОРБИ N 4.1) для установления удельной поверхности и с помощью лазерного дифракционного анализатора Malvern Mastersizer 2000 для установления размера частиц.

Кроме того, полученные образцы были исследованы методом XRD (Rigaku D/MAX-2200VL/PC). Полученные дифрактограммы были интерпретированы в программе MDI JADE 6.5 и представлены на рисунке 1, порошок тантала, полученный в хлоридном и йодидном расплаве, имеет объёмно-центрированную кубическую кристаллическую решетку (α-Ta). Замена хлорид иона на бромид приводит к образованию порошков, состоящих из двух фаз тантала. Наряду с α-Ta кристаллизуется фаза тантала с гексагональной кристаллической решеткой (β-Ta).

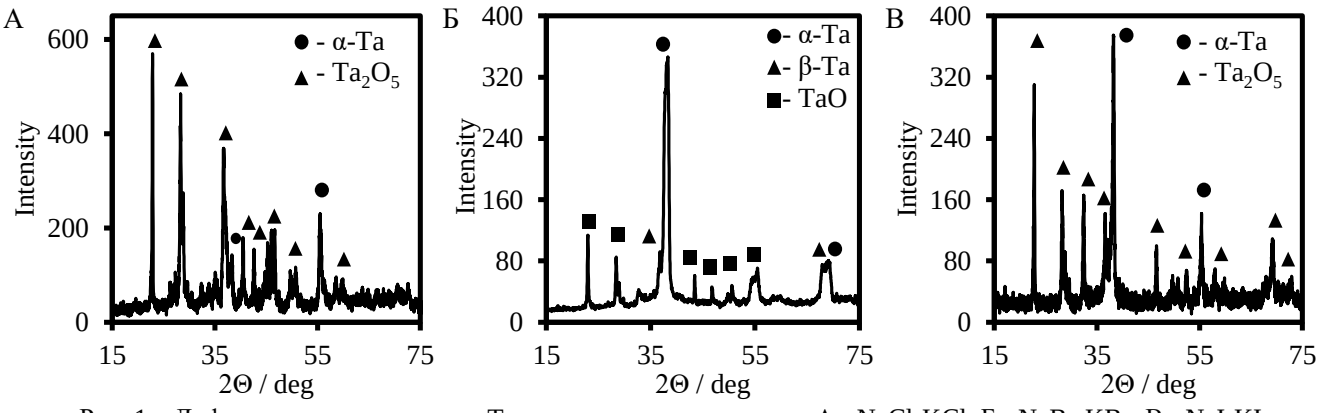



Рис. 1 – Дифрактограммы порошка Ta, полученного в расплаве: А - NaCl-KCl; Б - NaBr-KBr; В - NaI-KI

Использования лазерного анализатора позволило оценить не только средний размер, но и

определить объем фракций того или иного размера (рисунок 2).

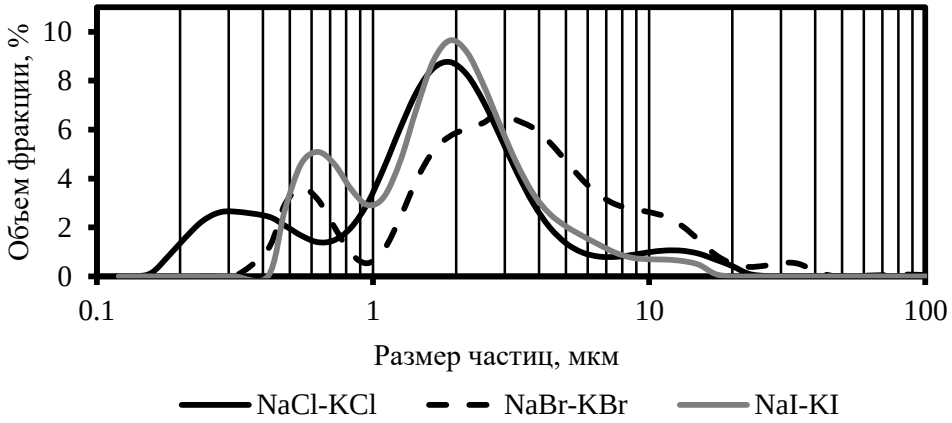



Рис. 2 – Распределение порошков тантала по размеру частиц

Анализ результатов показал, что диапазон размера частиц составил 0.1 – 50 мкм, при этом наблюдается две ярко выраженных полосы с максимумами 0.5 мкм и 2 мкм, причем не зависимо от анионного состава расплавленного электролита.

По результатам анализа методом BET установлено, что максимальное значение удельной поверхности получено для порошка тантала, синтезированного в йодидном расплаве и составило 6.1 $м^2/г$. Для порошков, полученных в хлоридном и бромидном расплавах величина удельной поверхности составила 5.2 и 5.8 $м^2/г$ соответственно.

Таким образом, можно сделать вывод, что введение в расплав электролита более крупного аниона приводит к образованию порошка металлического тантала с более развитой поверхностью, при практически неизменном распределении по размерам частиц. Кроме того, использование солей йода может быть хорошим подспорьем для снижения температуры ведения процесса до 873 К.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. C.A. Michaluk, R.O. Burt and D.P. Lewis. Semiconductor Int., 2000, 23, 271–276.
2. T.H. Okabe, I. Park, K.T. Jacob, Y. Waseda. J. Alloys Compd., 1999, 228, 200-210.
3. T.H. Okabe, D.R. Sadoway. J. Mater. Res., 1998, 12, 3372–3377.
4. А.А. Чернышев, А.П. Аписаров, Ю.П. Зайков. Цветные металлы, 2017, 11, 43-48.
5. Ю.П. Зайков, А.В. Исаков, А.П. Аписаров, А.О. Никитина. Расплавы, 2016, 6, 535-544.

**********

## ПОЛУЧЕНИЕ РЕНИЯ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ $KF-KBF_4-B_2O_3-KReO_4$ РАСПЛАВА

**Чернышев А.А.[1,2], Исаков А.В.[1], Аписаров А.П.[1], Каширцев В.В. [3], Зайков Ю.П.[1,2]**
*[1]Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия*
*[2]Уральский федеральный университет*
*имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия*
*[3]ОАО Композит, Московская область, Королев, Россия*
aac-vp@yandex.ru

PRODUCTION OF RHENIUM BY ELECTROLYSIS OF $KF-KBF_4-B_2O_3-KReO_4$ MELT

Electrolysis of salt melts in an open atmosphere was the first to produce compact precipitates of elemental rhenium. Rhenium deposits with a purity of 99.98 wt. % were obtained by galvanostatic electrolysis of $KF-KBF_4-B_2O_3-KReO_4$ melt. The calculated current efficiency at $i_k$ = 0.02 $A/cm^2$ was 98%.

It was established that the reduction of Re in $KF-KBF_4-B_2O_3-KReO_4$ melts proceeds according to a two-stage mechanism: the reduction of $Re^{7+}$ to $Re^{4+}$, followed by reduction to $Re^0$.

В последние годы области использования рения расширяются. Одно из них это создание композитов Ir-Re обладающих большим потенциалом к применению в аэрокосмической промышленности при температурах эксплуатации до 2200℃ и больших давлениях [1]. Рост потребности в металлическом рении, требует повышения эффективности существующих и создания новых способов получения рения. В настоящее время существует значительное количество

технологий способных к формированию покрытий рения [1] их объединяет то, что для приготовления сырьевых компонентов используется металлический рений, полученный путем восстановления водородом из перренатов щелочных металлов или аммония [2].

Цель данной работы: исследовать поведение ионов рения в расплаве $KF-KBF_4-B_2O_3-KReO_4$, выявить потенциальную возможность получения рения в $KF-KBF_4-B_2O_3-KReO_4$ расплавах.

Расплавы готовили перед каждым экспериментом в стеклоуглеродном контейнере. В контейнер добавляли смесь в расчете на приготовление KF(37,28 мас.%)-$KBF_4$(40,39 мас.%)-$B_2O_3$(22,33 мас.%).. В приготовленный расплав добавляли порошок перрената калия для приготовления расплава, содержащего 5,4 мас. % Re. Приготовленные среды подвергали контролю химического состава.

Изучение процесса электровосстановления рения выполняли методом циклической вольтамперометрии при атмосфере окружающего воздуха. В качестве контейнера для расплава использовали стеклоуглеродный тигель (СУ 2000). В качестве рабочего электрода использовали рениевый дисковый электрод полученный методом высокотемпературной гальванопластики из расплава $CsCl-Cs_2ReCl_6$ по методике, описанной в [1]. В качестве вспомогательного электрода использовали рениевый штабик (99.985 мас. % Re). В качестве электрода сравнения иридиевую проволоку диаметром 1 мм.

Вольтамперограммы регистрировали при помощи электрохимической станции AUTOLAB PGStat 302N (Nova 2.0). IR ячейки компенсировали.

Электролиз $KF-KBF_4-B_2O_3-KReO_4$ проводили на воздухе в стеклоуглродном контейнере того же объема, что и исследования по электровосстановления. В качестве катода использовали цилиндрический графитовый электрод, предварительно покрытый рением по методике, описанной в [1]. Коаксиально к катоду располагали кольцевой анод, набранный из рениевых штабиков. Электролиз проводили в гальваностатическом режиме при катодной плотности тока 0.02 А/см$^2$ в течении 20 часов, расчетную токовую нагрузку поддерживали с помощью программируемого источника постоянного тока Rohde & Schwarz HMP4040.

В результате вольтамперных исследований были получены хроновольтамперограммы при интерпретации, которых были определены плотности токов пика, потенциалы плотности тока пика и полу-пика (таблица 1).

Таблица 1 Экспериментальные данные и расчетные значения n для стадий катодного процесса электровосстановления рения

| V, В/с | I стадия | | | II стадия | | | Число электронов | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $i_{pk}$, А/см$^2$ | $\|E_{pk}\|$, В | $\|E_{p/2k}\|$,В | $i_{pk}$, А/см$^2$ | $\|E_{pk}\|$, В | $\|E_{p/2k}\|$,В | $n^I$ | $n^{II}$ |
| 0.010 | 0.2860 | 0.9710 | 0.9220 | 0.3690 | 1.0640 | 1.0273 | 2.9907 | 3.9930 |
| 0.020 | 0.3740 | 1.0210 | 0.9720 | 0.5140 | 1.1230 | 1.0863 | 2.9907 | 3.9930 |
| 0.030 | 0.4100 | 1.0350 | 0.9760 | 0.6100 | 1.1460 | 1.1100 | 2.4838 | 4.0707 |
| 0.040 | 0.4590 | 1.0540 | 0.9780 | 0.6350 | 1.1550 | 1.1200 | 1.9282 | 4.1870 |
| 0.050 | 0.5330 | 1.0590 | 0.9830 | 0.6880 | 1.1690 | 1.1400 | 1.9282 | 5.0532 |

В работе [3], описана методика расчета числа электронов участвующих в электродной реакции по уравнению (1):

$$E_{p/2k} - E_{pk} = 2{,}20\frac{RT}{nF} \quad (1)$$

где: $E_{pk}$ - потенциал пика, В; $E_{p/2k}$- потенциал полу пика, В; $R$ - универсальная газовая постоянная; $T$ - температура, К; - постоянная Фарадея; n – число электронов, участвующих в реакции.

В соответствии с уравнением (1) для скоростей развертки 0,01-0,05 В/с были рассчитаны значения числа электронов, участвующих в стадиях электровосстановления рения. Расчеты показали, что уравнение (1) выполняется для первого линейного участка зависимостей $i_{pk}$-$v^{0,5}$. Установлено, что для стадии I число электронов составило 3, а для стадии II число электронов составило 4. Таким образом, для процесса электровосставновления рения из расплава $KF-KBF_4-B_2O_3-KReO_4$ характерен следующий механизм катодного процесса:

$$Re^{7+}+3e=Re^{4+} \quad (2)$$

$$Re^{4+}+4e=Re^{o} \quad (3)$$

Осадки рения были получены в течении электролиза $KF-KBF_4-B_2O_3-KReO_4$ в

гальваностатических условиях ($i_k$=0,02 А/см$^2$) при 500 $^o$C. Рений формировался на поверхности катода в виде шарообразных кластеров темно-серого цвета, которые формировали слой (рисунок 1).

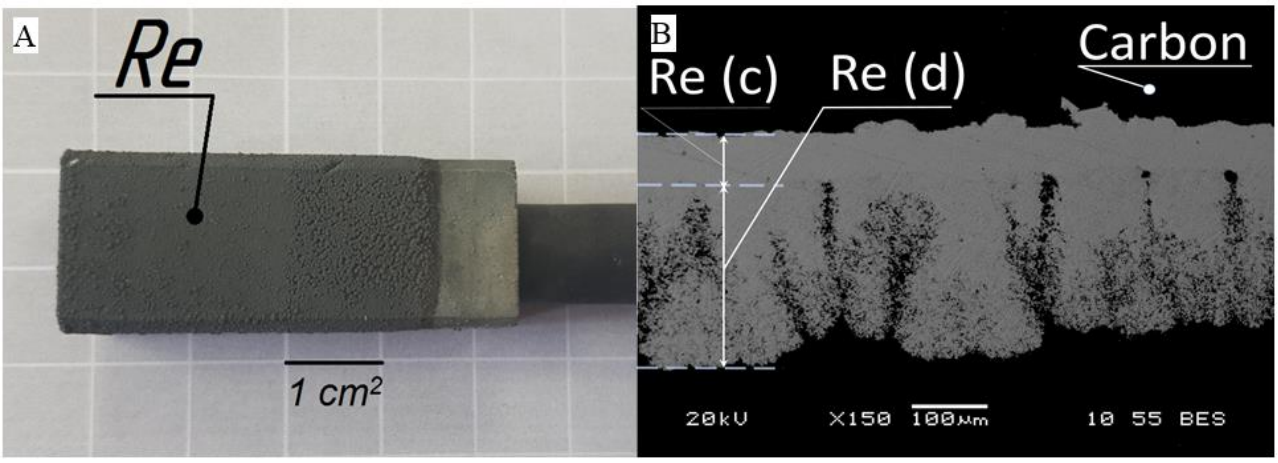



Рис. 1 – Электролитический осадок рения полученный электролизом KF-$KBF_4$-$B_2O_3$-$KReO_4$:
a – внешний вид; b – SEM поперечного сечения: Re(c) – рениевый электрод; Re(d) – электролитический осадок;

Плотный слой рения покрывал всю поверхность катода. В верхней части (Рисунок 1 a) наблюдались несплошности покрытия вероятно из-за неравномерного распределения силовых линий тока в электрохимической ячейке. В расплавах солей при электролизе компактная форма осадков является предпочтительной. Такое морфологическое устройство позволяет отделять солевую фазу от осадка полнее и в более короткий срок, по сравнению с порошками и дендритами.

Впервые электролизом расплавов солей в открытой атмосфере получены компактные осадки элементарного рения. Установлено, что электровосстановление протекает по 2-х стадийному механизму через восстановление $Re^{7+}$ до $Re^{4+}$, с последующим восстановлением до элементарного Re.

*Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы». соглашение № 14.578.21.0238.*

*Работа выполнена при использовании оборудования центра коллективного пользования «Состав вещества» № РОСС RU.0001.515512 при ИВТЭ УрО РАН.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. A.V. Isakov. A.P. Apisarov. A.O. Nikitina. Tsvetnye Metally. 2017. 11. 55-60.

2. N.N. Rakova. E.E. Edrennikov. M.V. Vorob'eva. V.V. Ivanov. Russian Journal of NonFerrous Metals. 2011. 52. 532-537.

3. З. Галюс Теоретические основы электрохимического анализа, М.: Мир, 1974, 552 С.

**********

## ВЛИЯНИЕ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ КРУЧЕНИЕМ НА МИКРОСТРУКТУРУ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АМОРФНЫХ СПЛАВОВ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА

**Чуракова А.А.[1,2], Гундеров Д.В.[1,2], Болтынюк Е.В.[3], Валиев Р.З.[2,3]**

*[1]Институт физики молекул и кристаллов Уфимского федерального исследовательского центра РАН,Уфа, Россия*

*[2]Уфимский государственный авиационный технический университет, Уфа, Россия*

*[3]Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*

*churakovaa_a@mail.ru*

INFLUENCE OF HIGH PRESSURE TORSION ON MICROSTRUCTURE AND PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF AMORPHOUS ALLOYS OF DIFFERENT COMPOSITION

In the presented work, we performed additional studies on the effect of HPT processing on the microstructure and properties of amorphous alloys, in particular, the $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ alloy and Zr-based BMG. The HPT processing was conducted at room temperature and at a temperature of 150 °C with different

numbers of revolutions. Structural characterization of the HPT-processed samples was performed using transmission electron microscopy, XRD, DSC. In addition, nanoindentation was conducted in order to determine the modulus of elasticity and hardness. In our report, we present new data on the changes in the microstructure and properties of the given amorphous alloys as a result of HPT processing.

Предыдущие исследования показали, что интенсивная пластическая деформация кручением (ИПДК) значительно трансформирует структуру аморфных материалов [1], но закономерности этих трансформаций далеко не ясны. Так, в аморфном melt-spun (MS) сплаве TiNiCu при ИПДК происходит нанокристаллизация, а также формируется специфическая аморфная нанокластерная структура [2-3]. В данной работе были проведены дополнительные исследования влияния ИПДК на микроструктуру и свойства аморфных сплавов, в частности на $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ и на BMG на основе Zr. ИПДК проводилось при комнатной температуре и при температуре 150 °C с различным количеством оборотов. Аттестация структуры ИПДК образцов была проведена методами просвечивающей электронной микроскопии, РСА, ДСК. Так же было проведено наноиндентирование для определения модуля упругости и твердости. Исследования также показали, что в результате воздействия ИПДК микроструктура и свойства данных аморфных сплавов сложным образом изменяются.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. R.Z.Valiev, D.V. Gunderov, A.P.Zhilyaev, A.G.Popov, V.G.Pushin, J. of Metastable and Nanocrystalline Materials, 22, 2004, 21-26.

2. D. Gunderov, V. Slesarenko, A. Lukyanov, A. Churakova, E. Boltynjuk, V. Pushin, E. Ubyivovk, A. Shelyakov, R. Valiev. Advanced Engineering Materials, 17, 2015, 1728-1732.

3. E.V. Ubyivovk, E.V. Boltynjuk, D.V. Gunderov, A.A. Churakova, A.R. Kilmametov, R.Z. Valiev. Materials Letters, 209, 2017, 327-329.

**********

## ТЕХНОЛОГИИ И ДОСТИЖЕНИЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ ОБОРУДОВАНИЯ ВАКУУМНОГО ГОРЯЧЕГО ПРЕССОВАНИЯ.

**Dai Yui  Ma Weidong  Yang Yan**

*(ACME, Hunan,Changsha)*

TECHNOLOGIES AND ACHIEVEMENTS IN THE PRODUCTION OF VACUUM HOT-PRESSURE EQUIPMENT.

**Введение**: имея высокую температуру плавления, высокую твердость, высокую износостойкость, сопротивление оксидации и другие характеристики, керамические материалы получили широкое применение в области обороны, космической и авиационной промышленности, машиностроения, автомобильной промышленности. Уплотнение и спекание керамических материалов являются сложной задачей подготовки материала и ключом к получению высокоэффективных керамических изделий. В данной работе на основе базовой структуры, характеристик и процесса уплотнения керамических материалов SiC/Si3N4/B4C изложена новейшая разработка технологии и производства оборудования вакуумного горячего прессования, пригодных для такой керамики. Производство сверхбольшого/автоматизированного вакуумного горячего пресса для спекания позволило решить проблемы ограниченного потенциала, низкой степени автоматизации и низкой эффективности производства традиционного оборудования горячего прессования, и наладить серийное производство керамических изделий с отличными характеристиками, что соответствует концепции развития «производственного интеллекта».

**1. Керамический материал SiC/Si3N4/B4C**

1.1 керамика SiC

Технология уплотнения и спекания керамики SiC

В настоящее время, общие методы спекания SiC имеют такие варианты: спекание в атмосфере, спекание с горячим прессованием, спекание горячего изостатического прессования (ГЗП) и реактивное спекание. Плотность и прочность на изгиб материала путем реактивного спекания ниже чем, при спекания с горячим прессованием и ГЗП, а высокотемпературные свойства материала спеканием в атмосфере и ГЗП охарактеризованы типом добавки. В общем, керамика, полученная спеканием с горячим прессованием, обладает самыми лучшими совокупными характеристиками.

1.2 Керамика Si3N4

1.2.3 Технология уплотнения и спекания на керамику Si3N4

Из за трудности уплотнения Si3N4, часто используем специальное спекание на уплотнение. В настоящее время исследуются больше технологии спекания в атмосфере, реактивном и с горячим прессованием. Керамика Si3N4 при реактивном спекании имеет свойства: практически нет усадки, низкая плотность, низкая прочность, плохая устойчивость к коррозии. Спеканием в атмосфере можно готовить изделие со сложной конфигурацией, лучшими прочностными характеристиками, но плотность низкая, вязкость плохая. Керамика Si3N4, полученная спеканием с горячим прессованием, обладает следующими свойствами: высокой плотностью, высокой прочностью, хорошей вязкостью, лучшими механическими свойствами.

1.3 Керамика B4C

1.3.3 Технология уплотнения и спекания керамики B4C

Обычными способами производства керамики B4C являются спекание в атмосфере и спекание с горячим прессованием.

Спекание с горячим прессованием представляет собой один из самых лучших способов изготовления высококачественной керамики карбида бора. Путем одновременного нагрева и прессования, изменяют динамику спекания материала порошка для того, чтобы получить более высокую плотность, лучшие механические свойства керамики Б4К.

**2. Достижения в технологии и производстве оборудования вакуумного горячего прессования по изготовлению керамики SiC/Si3N4/B4C**

2.2 Новое сверхбольшое и автоматическое высокотемпературное оборудование с вакуумным горячим прессованием.

Используется пресс в сочетание с вакуумной печью при высокой температуре, имеется методика управления давлением и температурой, автоматическая выгрузка и загрузка заготовки, полная технология спекания под давлением. Новое сверхбольшое и автоматическое оборудование с горячим прессованием разработано и изготовлено ACME, которое полностью удовлетворяет требованиям серийного производства высококачественной керамики SiC/Si3N4/B4C.

2.2.1 Конструкция пресса в сочетании с вакуумной печью

2.2.2 Методика точного управления сверх давлением.

2.2.3 Автоматически выгрузка и загрузка заготовки.

2.2.4 Техника спекания с непрерывным и серийным производством.

**3.Заключение**

(1) Спекать карбид кремния, нитрид кремния и карбид бора с их плотностью весьма трудно, процесс обработки по спеканию является ключевой технологией в получении превосходных характеристик. При вакуумном спекании с горячим прессованием можно получить керамические материалы - карбид кремния, нитрид кремния и карбид бора с высокой прочностью и плотностью.

(2) Новая разработка крупномасштабного автоматизированного высокотемпературного оборудования с горячим прессованием обладает: высокой эффективностью, высокой точностью, высоким качеством и т. Она поможет удовлетворить требования серийного, непрерывного и автоматического изготовления керамики, карбида кремния, с возможностью расширения на спекание и переработку композитных материалов на базе матрицы мателла, тугоплавких соединений и композитных волокон, это направление имеет дальнейшую перспективу развития.

**********

## КОНДЕНСАЦИОННЫЕ МАРШРУТЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ ЭВОЛЮЦИИ ТВЕРДОГО УГЛЕРОДА В ОРГАНИЧЕСКИХ И ГЕГЕРООРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ И ТЕМПЕРАТУРАХ И ИХ РОЛЬ В СИНТЕЗЕ ВЫСОКОЧИСТЫХ И ЛЕГИРОВАННЫХ НАНОАЛМАЗОВ

**Давыдов В.А.**

*Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина Российской академии наук, г. Москва, г. Троицк, Россия*

*valerydav@yandex.ru*

CONDENSATION ROUTES OF PHYSICO-CHEMICAL EVOLUTION OF SOLID CARBON IN ORGANIC AND GETERO-ORGANIC SYSTEMS AT HIGH PRESSURES AND TEMPERATURES AND THEIR ROLE IN THE SYNTHESIS OF HIGH-PURITY AND DOPED NANODIAMONDS

Davydov V.A.

Optimum conditions for synthesis of various (micron-, submicron-, nano- and ultranano-) size fractions of high-purity and doped diamonds with different impurity-vacancy (NV, SiV, GeV) optical centers have been determined based on systematic study of the pressure-temperature induced transformations of hydrocarbon, fluorocarbon, getero-organic compounds and their homogeneous mixtures. These results potentially open a new direction for metal catalyst-free synthesis of pure and doped diamonds for broad applications.

Изучение конденсационных маршрутов физико-химической эволюции твердого углерода в процессах термических превращений различных типов углеводородных, фторуглеродных, гетероорганических соединений и их смесей при высоких давлениях показывает, что они являются эффективным инструментом создания новых наноразмерных углеродных материалов, включая высокочистые и легированные алмазы с различными электроактивными и оптически активными примесями, и, в частности, алмазы с примесно-вакансионными (NV, SiV, GeV) центрами, рассматриваемые в настоящее время в качестве наиболее перспективных кандидатов на роль однофотонных эмиттеров для квантовых оптических систем.

С точки зрения теории физико-химической эволюции твердого вещества, конденсация вещества из пересыщенного пара, раствора или паро-флюидной среды протекает по единому эволюционному маршруту, состоящему в последовательной смене стадий: образования первичного кластера, формирования на его основе критического зародыша определенной модификации вещества, роста зародышей, их агрегирования, последующего структурного упорядочения и созревания микроразмерных частиц [1]. То есть, в процессе образования новой фазы пребывание вещества в наноразмерном состоянии ограничено начальными этапами эволюционного маршрута, предшествующими стадии агрегирования частиц. Особенностью конденсационного маршрута формирования твердого вещества является то, что в условиях значительных пересыщений среды возможно одновременное образование наряду со стабильной и различных метастабильных фаз вещества. В случае углеродсодержащих систем разнообразие возможных метастабильных состояний особенно велико. В качестве таких состояний могут выступать графит, алмаз, фуллерены, сферические и полиэдральные онионоподобные частицы, наноленты, различные формы аморфного углерода [2, 3]. При этом специфика превращений во многом определяется составом среды, в условиях которой происходит конденсация углерода.

В работе изучены возможности синтеза различных (ультранано-, нано-, субмикронных и микронных) размерных фракций высокочистых и люминесцентных алмазов с примесно-вакансионными (NV, SiV, GeV) центрами, удовлетворяющих требованиям квантово-физических и биомедицинских направлений использования этих материалов, на базе индуцируемых высокими давлениями и температурами превращений ростовых смесей органических соединений, не содержащих металлов-катализаторов. Особенности образования различных размерных фракций высокочистых и легированных алмазов исследованы на примерах систем на основе чистых углеводородных (нафталин - $C_{10}H_8$, антрацен - $C_{14}H_{10}$, перилен - $C_{20}H_{12}$, пентацен - $C_{22}H_{14}$, коронен - $C_{24}H_{12}$, адамантан - $C_{10}H_{16}$), фторуглеродных (фторированный графит $CF_{1.1}$, октафторнафталин - $C_{10}F_8$, фторированная сажа $CF_{0.9}$), ряда гетероорганических (гексаметилентетрамин - $C_6H_{12}N_4$, тетракис(триметилсилил)силан - $C_{12}H_{36}Si_5$, тетрафенилгермания - $C_{24}H_{20}Ge$) соединений и их бинарных и многокомпонентных смесей.

В результате определены зависимости p, T параметров синтеза, размерного фракционного состава алмазных продуктов превращения от химического состава исходной ростовой смеси, на основе которых обнаружен эффект синергетического, связанного с одновременным присутствием в системе, влияния фтора и водорода на p, T параметры основных стадий процессов карбонизации, графитизации, образования алмаза в исследуемых системах и размерный фракционный состав продуктов превращений, разработаны эффективные методы синтеза различных размерных фракций высокочистых и люминесцентных алмазов с разным заданным содержанием примесно-вакансионных NV, SiV, GeV оптических центров (Рис. 1).

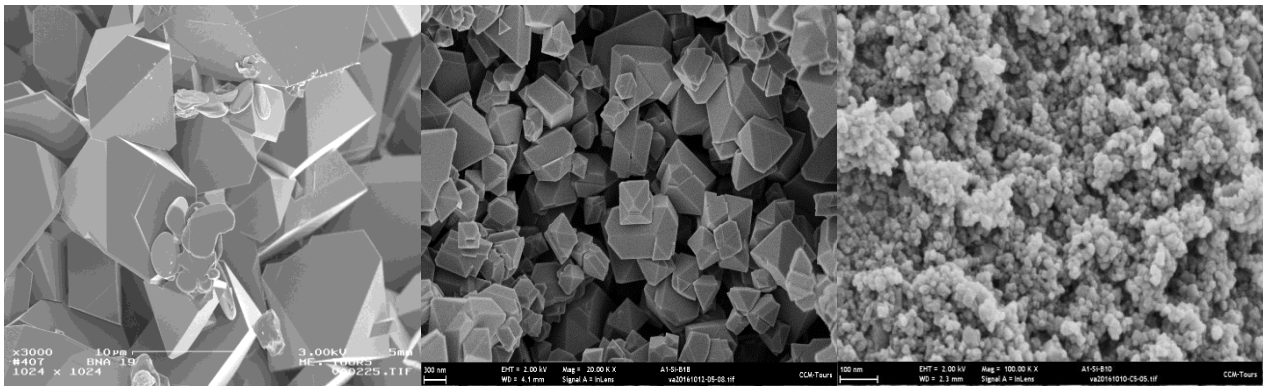


Рис. 1. СЭМ изображения микронных, субмикронных и наноразмерных фракций алмаза, полученных в результате индуцируемых высокими давлениями и температурами превращений, чистого нафталина (a) и трехкомпонентных гомогенных смесей нафталина, фторированного графита и тетракис(триметилсилил)силана (b, c) различного состава.

Полученные результаты открывают новое направления создания различных типов наноразмерных углеродных материалов, потенциально востребованных в ряде квантово-физических и биомедицинских применений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-03-00936).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. И.В. Мелихов. Физико-химическая эволюция твердого вещества. БИНОМ. Лаборатория знаний. Москва, 2006.

2. V.A. Davydov, A.V.Rakhmanina, J.-P. Boudou, A. Thorel, H. Allouchi, V. Agafonov. Nanosized carbon forms in the processes of pressure-temperature-induced transformations of hydrocarbons. Carbon, 2006, 44, 2015-2020.

3. V.A. Davydov, V. Agafonov, V.N. Khabashesku. Comparative Study of Condensation Routes for Formation of Nano- and Microsized Carbon Forms in Hydrocarbon, Fluorocarbon, and Fluoro-Hydrocarbon Systems at High Pressures and Temperatures. J. Phys. Chem. C, 2016, 120, 29498-29509.

**********

## ELECTROSTATIC POTENTIAL DIFFERENCE IN NANOIONICS

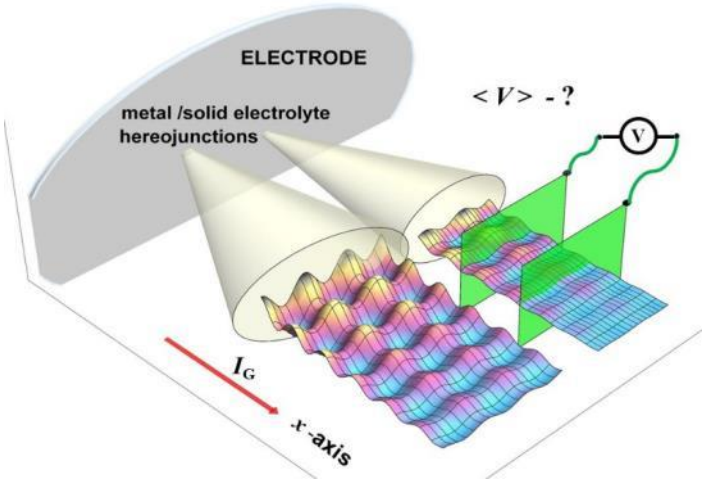
**Despotuli A. L., Andreeva A. V.**

*Institute of microelectronics technology and high purity materials RAS, Chernogolovka, Russia*

*despot@ipmt-hpm.ac.ru*

The study continues our search for fundamentals of nanoionics which can be included in the future basic theory of dynamic response of solid state ionic conductors with a non-uniform (on nanoscale) potential landscape. Modeling and simulations of "electronic" properties and characteristics of nanostructures and nanodevices have reached a very high level. Opposite situation exists in the area of solid state ionics and nanoionics. Laws of spatial averaging on nanoscale for local electrostatic potential differences in ionic conductors are of key importance for the understanding of ion-transport macroscopic phenomena, i.e., of the subject of solid state ionics. However, these laws are not investigated in the specialized area of nanoionics. As a consequence, the leading software packages for nanoscience (*Materials Studio* and *Atomistix ToolKit*) do not have any competence for modeling and simulations of phenomena and effects in nanostructures with ionic hopping conductivity. So the report addresses the theme. For a layered nanostructure $\{X^k\}$, formed by parallel crystallographic $X^k$ planes, an average electrostatic potential difference ($<V_{k,k+1}>$) in non-uniform field is defined in terms of normalized sums $\Sigma$ of local works $W_{k,k+1}$ for $X^k \rightarrow X^{k+1}$ transitions of mobile ions in a field of a single point charge. At a weak external electrical influence on $\{X^k\}$, the $<V_{k,k+1}>$ can be easily generalized for a non-uniform field created by a set of point charges. The sums $\Sigma W_{k,k+1}$ are calculated for small average distances (~0.6 nm) between mobile ions (as in advanced superionic conductors). Computer experiments show: (i) $\Sigma W_{k,k+1}$ sums are independent of $k$-indices with the accuracy ~10 %, (ii) probability density functions for local potential differences $V_{k,k+1}$ are close to normal distributions and (iii) $<V_{k,k+1}> \approx$

$V^{U}_{k,k+1}$ , where $V^{U}_{k,k+1}$ is a potential difference in a uniform electrostatic field. These nanoscale laws allow manipulating by an average potential difference ( $<V_{k,k+N}>$ ) between $X^k$ and $X^{k+N}$ planes ($N > 1$), so the modeling of ion-transport processes and energy flows in parallel-serial combinations of nanostructures become possible.




The figure presents two fragments of solid electrolyte layered nanostructures which adjoin to a metal electrode. If a heterogeneous functional system, i.e., $metal_1$/solid electrolyte/$metal_2$ ($metal_2$ electrode is omitted in Fig. 1), is under an influence of a current generator $G(t)$ then time-dependent ionic hopping currents $I_G(t)$ arise. These $I_G$ currents run along the coordinate $x$-axis, coinciding with a normal to layers of nanostructures. The sets of layered nanostructures which adjoin to a metal electrode can differ significantly by nanoscale non-uniformity of potential landscape as well as in a total area of a cross-section of every set. Every set includes the nanostructures with the same potential landscape. To calculate a response of a capacitive (polarized) electrode in a dynamic mode of operation, we need to know the distribution of ionic hopping currents among the sets of nanostructures with different potential landscapes. To calculate the $I_G$-distribution (i.e., the ion-transport and energy flows in parallel combinations of nanostructures), knowledge of rules for averaging of local potential differences (between the $X^k$ and $X^{k+1}$ parallel planes in a separate $\{X^k\}$ nanostructure) needs. So the question is: if we could measure a local (on nanoscale) potential difference $V$ (a random variable) between neighboring parallel crystallographic planes $X^k$ and $X^{k+1}$ in a layered nanostructure $\{X^k\}$, then what would be an average potential difference $< V >$ between $X^k$ and $X^{k+1}$ in $\{X^k\}$.

**********

## ОБРАЗОВАНИЕ НАНОКРИСТАЛЛОВ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ИЛИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ КОМПОНЕНТ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ИХ ОТНОСИТЕЛЬНОГО СОДЕРЖАНИЯ В КОМПОЗИТАХ $Co_X(MgF_2)_{1-X}$

**Домашевская Э.П.[а], Ивков С.А.[а], Стогней О.В. [б], Козаков А.Т. [с], Никольский А.В.[с]**

*[а]Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия*

*[b]Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия*

*[с]Физический факультет Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия*

*ftt@phys.vsu..ru*

THE FORMATION OF NANOCRYSTALS OF THE METALLIC OR DIELECTRIC COMPONENTS, DEPENDING ON THEIR RELATIVE CONTENT IN THE COMPOSITES $Co_x(MgF_2)_{1-x}$

Domashevskaya E. P.[a], Ivkov S.A.[a], Stogney O.V.[b], Kozakov A.T. [с], Nikolskii A.V.[с]

XRD, XPS and IR studies have shown that the relative content of the metallic and dielectric components determines the substructure and the formation of nanocrystals in $Co_x(MgF_2)_{1-x}$ composites.

Композитные пленки, состоящие из магнитных металлических наногранул, равномерно распределенных в диэлектрической матрице, обладающие анизотропным гигантским магнитосопротивлением, являются перспективными материалами для СВЧ электроники и спинтроники .

Наногранулированные композитные пленки $Co_X(MgF_2)_{100-X}$ с различным содержанием металлической (Co) и диэлектрической ($MgF_2$) компонент получены на оригинальной установке ионно-лучевого напыления [1]. XRD данные (Рис.1) показывают, что относительное содержание

металлического кобальта Co самым существенным образом влияет на субструкуру нанокомпозитов $Co_x(MgF_2)_{100-x}$. При меньшем содержании кобальта x=16-27 at% он находится в мелкодисперсном состоянии в виде кластеров в нанокристаллической матрице $MgF_2$. С увеличением содержания кобальта до x= 42 at% уже в аморфной диэлектрической матрице $MgF_2$ формируются нанокристаллы кобальта гексагональной сингонии размерами порядка 10 нм, преимущественно ориентированные в плоскости базиса гексагональной решетки (002). При дальнейшем возрастании содержания кобальта до x=59 at% размеры нанокристаллов Co достигают ~20 нм с сохранением той же преимущественной ориентации.

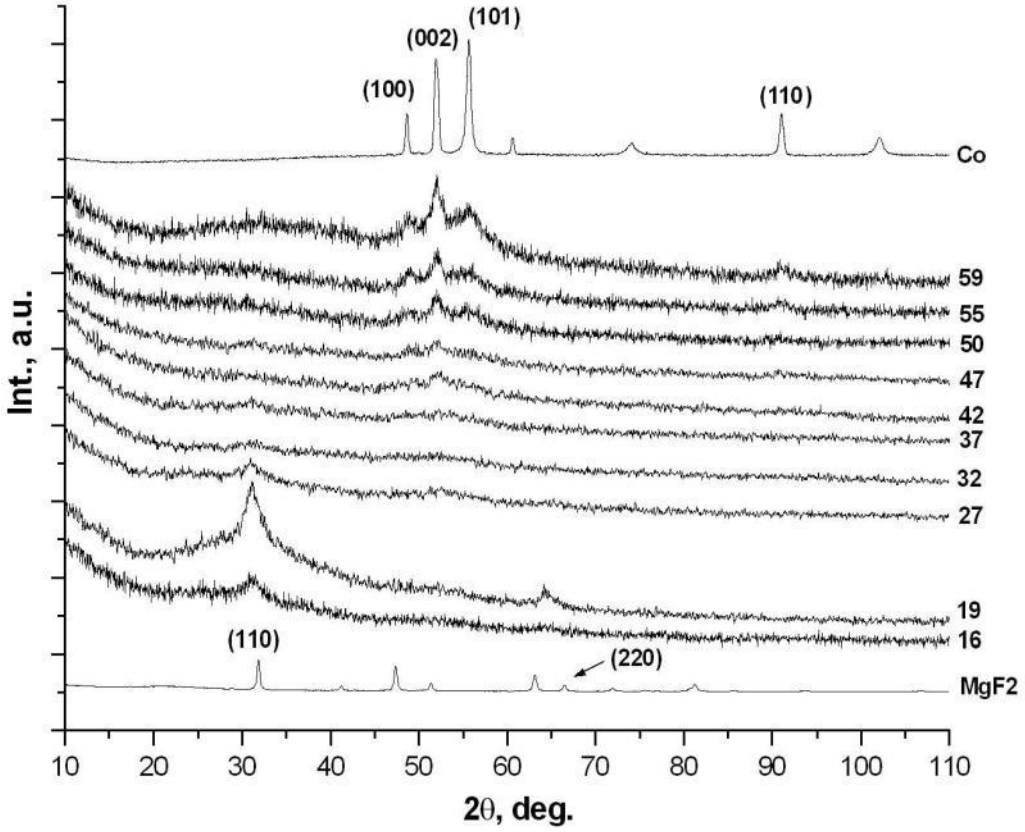



Рис. 1. Дифрактограммы от образцов нанокомпозитов $Co_x(MgF_2)_{100-x}$ разного состава.

Тонкая структура рентгеноэлектронных спектров XPS Co 2p (Рис.2) и O 1s, полученная на ESCALAB250 system, показала, что на поверхности образцов кобальт сильно окислен во всех образцах. Только на поверхности образцов с малым содержанием Co мелкодисперсный кобальт обнаруживается и в металлическом состоянии. После травления компонента CoO в спектрах всех образцов быстро уменьшается, однако полностью удалить окисел не удается.

По-видимому, этот окисел находится на поверхности металлических наночастиц. С таким эффектом мы часто сталкиваемся в поликристаллических металлах. Там при длительном травлении содержание кислорода приближается к 5 at%. Этот кислород расположен на межзеренных границах. Аналогичная ситуация наблюдается и в исследованных образцах $Co_x(MgF_2)_{100-x}$, содержание кислорода в которых после ионного травления образцов в течение 10 минут составляет около 5-6%. Взаимодействия кобальта с фтором в композитах не обнаружено.

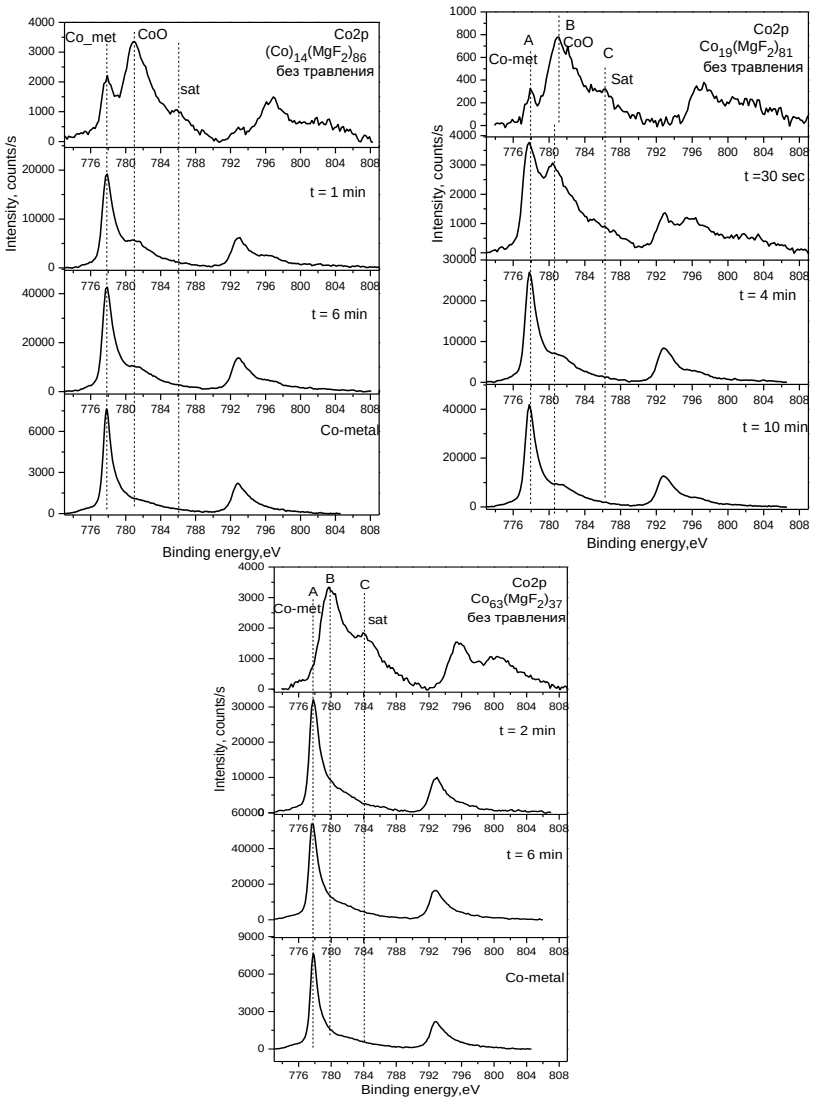



Рис. 2. Спектры XPS Co $2p_{1/2,3/2}$ в нанокомпозитах $Co_x(MgF_2)_{100-x}$ разного состава.

ИК-спектры, представленные на Рис.3, показывают, что наиболее четкое формирование мод диэлектрической матрицы $MgF_2$ происходит в образцах с наименьшим содержанием металлической фазы в диапазоне x=16-27 ат.%. Некоторые изменения частот мод по сравнению с литературными могут быть обусловлены малыми размерами нанокристаллов диэлектрической матрицы $MgF_2$, содержащей кластеры металлического кобальта. С увеличением содержания в образцах металлической компоненты, приводящем к формированию нанокристаллов Co, начиная с x=42 ат. %, происходит полное отражение ИК излучения от поверхности образцов.

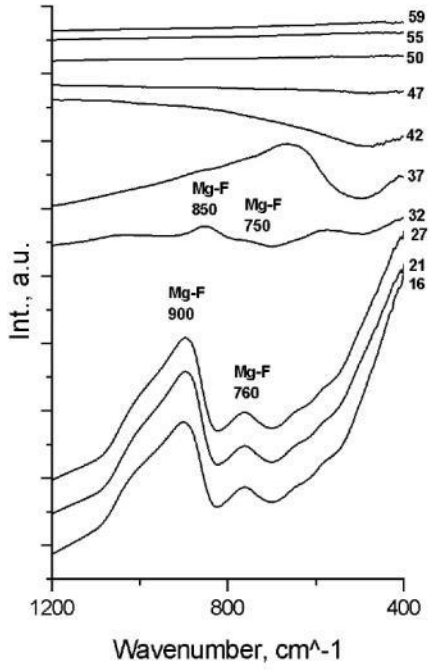



Рис. 3. ИК-спектры нанокомпозитов $Co_x(MgF_2)_{100-x}$ разного состава.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. О.В. Стогней, Ю.Е. Калинин, А.В. Ситников. Физика металлов и металловедение, 2006, 91, 21-27.

**********

## LOW-TEMPERATURE ALLOYS FOR LEAD-FREE SOLDERS – STUDY OF PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERISTICS

**Drápala J., Kostiuková G., Smetana B.**

*Vysoká škola báňská – Technical University of Ostrava, Faculty of Metallurgy and Materials Engineering, Av. 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava – Poruba, Czech Republic, EU Jaromir.Drapala@vsb.cz, Gabriela.Kostiukova@vsb.cz, Bedrich.Smetana@vsb.cz*

**Abstract**

New types of lead-free solders on the base of tin with addition of metals Ag, Al, Bi, Cu, In, Mg, Sb, Zn were studied. Various alloys were experimentally prepared by smelting of metals in an inert atmosphere or in vacuum in resistance furnace. Purity of metals was minimally 4N. The specimens of solders were studied metallographically including the micro-hardness measurements, complete chemical analysis (ICP-AES, OES), X-ray micro-analysis of alloys by SEM and EDX in order to determine the composition and identification of individual phases. Significant temperatures and enthalpies of phase transformations were determined by DTA. After long-term annealing of selected alloys in vacuum followed by quenching the structural and chemical microanalyses of the present phases and their limit concentrations were carried out. The achieved results were compared with the thermodynamic modelling of the ternary systems (ThermoCalc, Pandat, MTDATA and databases CALPHAD, COST 531 and COST MP0602). Electrical resistivity, density, magnetic susceptibility and wettability of solders were measured as well.

**Key words:** Lead-free solders, tin alloys, microstructure, thermodynamics, physico-chemical properties, ternary systems.

**Introduction**

Recent EU legislation „Directive WEEE – **W**aste from **E**lectrical and **E**lectronic **E**quipment" and "Directive 2002/95/EC – Restriction of the use of certain Hazardous Substances (ROhS) in electrical and electronic equipment" prohibited the use of lead containing solders in many industries from July 1st, 2006 [1-3]. There is continuing pressure to remove hazardous substances from currently exempt areas. The exemptions are time-limited and undergo regular scrutiny to defend their necessity.

The international cooperative project COST Action MP0602 „High-Temperature Lead-Free Solders" was initiated in the 2007 with the aim of studying the properties of materials for potential future use as

substitutes for high-temperature lead-containing solders (250-350 °C). The main aim of the project was to increase the fundamental knowledge of the crucial properties of alloys that can be used as environmentally friendly alternatives to high-temperature solders. Much of the work of the Action was devoted to a programme of investigation of chemical, physical and mechanical properties, such as melting point, wettability and surface tension of various binary and ternary alloys [4].

Aim of this work was to study of selected ternary systems on the base of tin and their properties: microstructure, chemical composition alloys and individual phases in them, micro-hardness, wettability, electrical resistivity, density, and so on. The achieved results were compared with the thermodynamic modelling of the ternary systems [5].

**Experiment**

Various alloys on the base of tin with addition of metals Ag, Al, Bi, Cu, In, Mg, Sb, Zn were experimentally prepared by smelting pure metals in an electrical resistance furnace an inert atmosphere or in evacuated quartz ampoule. Purity of metals was minimally 4N. The list of studied alloys is presented in Table 1.

Table 1 List of studied binary and ternary solders

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Sn-Zn | Al-Sn-Zn | Cu-In-Sn | Bi-Mg-Sn | Mg-Sn-Zn | Ag-Sb-Sn | Ag-Sn-Zn | Ag-Cu-Sn |
| Ag-Sn | Ag-Bi-Cu | Ag-Al-Sn | Cu-Sn-Zn | Cu-Sn-Zn | Cu-Sb-Sn | Ag-Bi-Sn | Ag-In-Sn |

The following characteristics were studied: temperatures and enthalpies of phase transformations (DTA, TG, DSC) of individual alloys at the rates of re-heating and cooling of specimens of 4°C/min, macro- and microstructural analysis (optical metallography OM), micro-hardness, chemical analysis: ICP-AES, optical emission spectrometry (OES), X-ray microanalysis of individual phases in the structure of alloys (WDX, EDX), measurement of density and electrical resistivity of selected alloys in dependence on the temperature, test of wettability with or without use of fluxes, measurement of corrosion properties. The theoretically calculated isothermal and isopleths sections (software MTDATA and Pandat$^{TM}$) of selected ternary systems at various temperatures and compositions were compared with experimental results (DTA, EDX, ICP-AES, structure analyses …). Reactive diffusion at the contact of a solid phase (Cu, Ni, Cu-Zn) with melt of solders was studied too.

Metallographic analyses discovered practically fine-grained structure, mostly of a eutectic type, often with present dendritic formations. Results of microstructural and chemical microanalysis of present phases in selected alloys were detected by using of OM and X-ray analysis (EDX, WDX). The some alloys (for example Al-Sn-Zn samples) were subsequently submitted to long-term annealing in evacuated ampoules. The annealing temperatures were 250, 300 and 350 °C, annealing times 3, 7, 14 and 28 days followed by quenching into water. After them the image analysis of metallographic pictures and chemical microanalysis (EDX) of presented phases were carried out. The results were compared with thermodynamic modelling of individual binary or ternary systems.

**Conclusion**

Some results of the study of selected binary and ternary alloys, which can be possible as lead-free solder candidate for high temperature-applications in electronics and for automotive industry, will be presented at the conference „Functional nano-materials and highly pure materials", Suzdal, 2018. For example alloy SnZn31Al2 (wt.%) had the lowest electrical resistivity, but wettability and corrosion resistance were worse then solders Sn-Pb or Sn-Ag-Cu. On the other hand, the alloy Sn-In-Cu had the same electrical resistivity as Sn-Ag-Cu solder, but the wettability with Cu and corrosion properties were very good.

**Acknowledgements**

This work was supported by the Ministry of Education, Youth and Sports, Czech Republic: the project No. LO1203 „*Regional Materials Science and Technology Centre - Feasibility Program*" and the project of European Concerted Action on COST MP0602 „*Advanced Solder Materials for High-Temperature Application*", project No. OC08032 „*Theoretical and Experimental Study of Phase Equilibria and Properties of New Types of Solders*".

**LITERATURE:**

1. *WEEE legislation*. On: *http://ww1.weee-recycle.com/*

2. *Restriction of the use of certain hazardous substances (RoHS*). Directive 2011/65/EU of the European Parliament and of the Council of 8 June 2011 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment. *http://ec.europa.eu/growth/single-market/european-standards/harmonised-standards/restriction-of-hazardous-substances/index_en.htm*.

3. *Restriction of hazardous substances (RoHS) regulations 2012*. Government guidance notes FOR

RoHS 2. Department for Business Inovation & Skills. July 2004, 17 p. *https://www.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/341079/bis-14-1007-RoHS-guidance-notes-july-2014.pdf*.

4. A. Dinsdale, A. Kroupa, A. Watson, J. Vřešťál, A. Zemanová, P. Brož. *Handbook of High-Temperature Lead-Free Solders*. COST office, volumes 1, 2, 3, 2012.

5. J. Drápala, G. Kostiuková, B. Smetana, M. Madaj, A. Kroupa. Advanced Science, Engineering and Medicine, 2015, vol. 7, 291–295.

**********

## СИНТЕЗ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ СМЕШАННЫХ ОКСИДОВ $ZrO_2$-$CeO_2$–γ-$Al_2O_3$ И СЕДИМЕНТАЦИОННО - УСТОЙЧИВЫХ СУСПЕНЗИЙ НА ИХ ОСНОВЕ ДЛЯ ТЕХНОЛОГИИ БЛОЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

**Дробаха Г.С., Дробаха Е.А., Солнцев К.А.**

*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН)*

*drgr81@mail.ru*

## SYNTHESIS OF ULTRADISPERSED POWDERS OF MIXED OXIDES $ZrO_2$-$CeO_2$-γ-$Al_2O_3$ AND SEDIMENTATION-SUSTAINABLE SUSPENSIONS OF THEM FOR TECHNOLOGY OF BLOCK CATALYSTS

In the present work, ultradispersed nanostructured powders of $CeO_2$–γ-$Al_2O_3$ and $ZrO_2$-$CeO_2$–γ-$Al_2O_3$ were obtained by thermolysis of a suspension of boehmite of AlOOH of various crystallinity or γ-Al2O3, in an aqueous solution of maltose $C_{12}H_{22}O_{11}$ and nitrate salts of Zr, Ce, and Y and La for stabilization by a tetragonal phase $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ at a mass ratio of oxides Ce, Zr, Y, La : γ-$Al_2O_3$ from 1: 10 to 1: 1. The influence of the specific surface of the initial γ-hydroxide and Al oxide on the properties and the quantitative yield of powders is established. The powders obtained have a high thermal stability, which is expressed in a specific surface area of 100 – 150 $m^2/g$ and 40 – 70 $m^2/g$ after heat treatment at 800 and 1000 °C, respectively. Based on the obtained oxide powders, suspensions with a relatively low rotational viscosity of 3 – 4 Pa*s (at a shear rate of 10 mm/s) are prepared without the use of organic plasticizers and dispersants and with high sedimentation stability, providing a long shelf life > 30 days. This allowed them to be successfully applied in the technology of heterogeneous block cellular catalysts for the suspension application of catalytic coatings.

В большинстве известных вариантов синтеза ультрадисперсных композиций смешанных оксидов $CeO_2$–γ-$Al_2O_3$ и $ZrO_2$-$CeO_2$–γ-$Al_2O_3$, обладающих высокой кислородной емкостью, скоростью отдачи кислорода и термостабильностью в условиях высоких температур окислительного гетерогенного катализа, предлагаются многостадийные, энергоемкие, требующие узкоспециализированных условий и оборудования способы [1, 2]. Поэтому актуальным в настоящее время является разработка упрощенной, энергосберегающей и экологически чистой технологии получения гомогенизированных наноструктурных порошков на основе смешанных оксидов $CeO_2$–γ-$Al_2O_3$ и $Zr_xCe_{(1-x)}O_2$–γ-$Al_2O_3$, при x = 0,3 – 0,7, и, для нанесения каталитических покрытий - седиментационно-устойчивых водных суспензий длительного хранения с твердой фазой частично или полностью состоящей из данных порошков [3, 4]. В настоящей работе для получения данных порошков использован термолиз суспензии на основе бемита AlOOH различной кристаличности или γ-$Al_2O_3$ в растворе мальтозы $C_{12}H_{22}O_{11}$ [5] с азотнокислыми солями Zr и Ce, а также Y и La, стабилизирующими тетрагональную фазу $Zr_{0,5}Ce_{0,5}O_2$ [6], при массовом отношении $Zr_{0,5}Ce_{0,5}O_2$ : γ-$Al_2O_3$ от 1 : 10 до 1 : 1 [7]. Термолиз проводили при 550 °C в воздушной среде. Использование легкоразлагаемых нитратов Zr, Ce, Y, La в присутствии мальтозы $C_{12}H_{22}O_{11}$ способствует терморазложению солей минуя их раздельную кристаллизацию, и образованию тетрагональной фазы, близкой по составу к $Zr_{0,5}Ce_{0,5}O_2$, с наибольшим вхождением Y и La в ее решетку. Предложена схема (рис. 1) получения данных порошков. В работе исследовали фазовый состав, удельную поверхность, качественный и количественный анализ химического состава исходных соединений и конечных порошков, и ротационная вязкость суспензий.

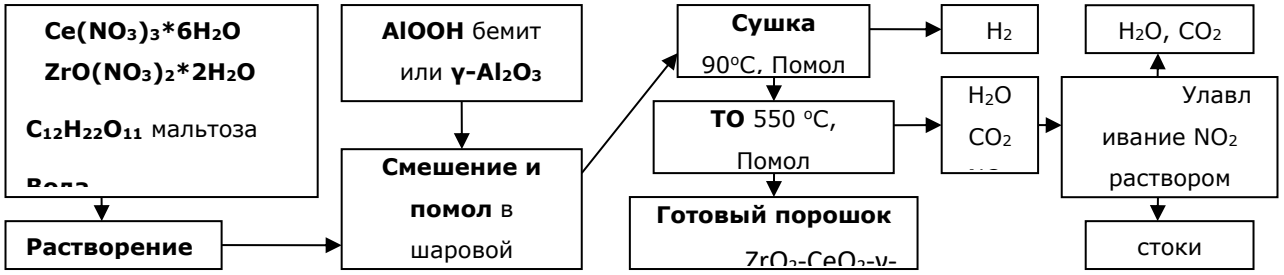



Рис. 1. Схема получения ультрадисперсных порошков смешанных оксидов $ZrO_2$-$CeO_2$–γ-$Al_2O_3$.

Установлена зависимость удельной поверхности *Sуд* и максимального количественного выхода порошка от *Sуд* дисперсной фазы начальной суспензии. Так, для получения порошков с *Sуд* = 200 – 250 м$^2$/г, предпочтительно использовать бемит AlOOH с *Sуд* = 300 м$^2$/г. Однако при замене на 40 – 60 % аморфного бемита в суспензии на окристаллизованный бемит с *Sуд* = 90 м$^2$/г или γ-$Al_2O_3$ с *Sуд* = 150 – 200 м$^2$/г, *Sуд* порошка снижается в 1,3-2 раза, до 100 – 150 м$^2$/г, но выход порошка может быть увеличен в 1,5 – 2 раза. Полученные порошки обладают высокой термостабильностью, которая выражается в удельной поверхности 100 – 150 м$^2$/г и 40 – 70 м$^2$/г после дополнительных термообработок при 800 и 1000 °С соответственно. Это позволяет рекомендовать их для использования в технологии получения гетерогенных катализаторов на блочных носителях для очистки газов, в том числе отработавших газов ДВС.

На основе полученных оксидных порошков приготовлены суспензии с относительно низкой ротационной вязкостью 3 – 4 Па*с при скорости сдвига 10 мм/с, без использования органических пластификаторов и диспергаторов, с высокой седиментационной устойчивостью, обеспечивающей длительный срок хранения, >30 суток. На базе Опытного производства ИМЕТ РАН произведено масштабирование данной лабораторной методики получения порошков и суспензий до уровня мелкосерийного производства. Проведен набор статистических данных технологического процесса, подтверждающий его воспроизводимость.

*Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН № 1.П17 и № I.П14 «Научные основы создания новых функциональных материалов. Фундаментальные основы ресурсосберегающих технологий создания металлов, сплавов, композитов и керамики с повышенными свойствами» в 2014-2017 гг. и Программы Президиума РАН 35 П: «Научные основы создания новых функциональных материалов» в 2018 г.*

*Авторы выражают благодарность к.х.н. Коновалову А.А. (БЭТ), к.т.н. Ашмарину А.С. (РФА) и Рошаль Н.Т. (хим. анализ).*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Залетова Н.В., Туракулова А.О., Куцев С.В. и др. // Вестник Московского университета. Серия 2. Химия. 2009. Т. 50. № 1. С. 3.
2. Пат. RU2509727C2. Опубл. 20.03.2014
3. Пат. RU2590162C2. Опубл. 10.07.2016
4. Пат. RU2502561. Опубл. 27.12.2013
5. Дробаха Г.С., Дробаха Е.А., Солнцев К.А. и др. // Перспективные материалы. 2009. № 5. С. 50.
6. Di Monte R., Kašpar J. // Journal of Materials Chemistry. 2005. V. 15. №. 6. P. 633.
7. Дробаха Г.С., Дробаха Е.А., Солнцев К.А. и др. // Материаловедение 2011. № 4. С. 25.

**********

## БАЗЫ ДАННЫХ ПО СВОЙСТВАМ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

**Дударев В. А., Киселева Н. Н., Столяренко А. В.**
Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова Российской академии наук
*vic@imet.ac.ru*

DATABASES ON PROPERTIES OF INORGANIC SUBSTANCES AND MATERIALS

За последние годы количество баз данных (БД) в области неорганической химии и материаловедения возросло более чем в три раза. Подробный обзор БД по свойствам неорганических веществ и материалов (БД СНВМ) дан в нашей статье [1] и справочной информационной системе *IRIC* (**I**nformation **R**esources of **I**norganic **C**hemistry) [2]. Разработанная нами интегрированная система

(ИС) баз данных по свойствам неорганических веществ и материалов, доступная из сети Интернет [3], объединяет БД ИМЕТ РАН:

БД по свойствам неорганических соединений «Фазы» [1] в настоящее время содержит информацию о параметрах около 55 тыс. тройных соединений (т.е. соединений, образованных тремя химическими элементами) и около 34 тыс. четверных соединений, почерпнутую из более 35 тыс. литературных источников. Она включает краткую информацию о наиболее распространенных свойствах неорганических соединений: кристаллохимических (типы кристаллической структуры, сингония, пространственная группа, число формульных единиц в элементарной ячейке, параметры кристаллической решетки) и теплофизических (тип и температура плавления, температура распада соединения в твердой или газообразной фазах и температура кипения при атмосферном давлении), а также о сверхпроводящих свойствах соединений. Объем БД «Фазы» более 37 Гбайт.

БД «Elements» [1] включает информацию о 90 свойствах химических элементов: теплофизических (температура плавления и кипения при 1 атм, стандартные теплопроводность, молярная теплоемкость, энтальпия атомизации, энтропия и т.д.), размерных (ионные, ковалентные, металлические, псевдопотенциальные радиусы, объем атома и т.д.), других физических свойствах (магнитной восприимчивости, электропроводности, твердости, плотности и т.д.) и т.д.

БД «Диаграмма» [1, 4, 5] содержит информацию, собранную и оцененную высококвалифицированными экспертами, о десятках фазовых P-T-x-диаграммах полупроводниковых систем и о физико-химических свойствах образующихся в них фаз.

БД «Bandgap» [6] включает информацию о ширине запрещенной зоны более 4 тыс. неорганических веществ.

БД «Кристалл» [1, 5] включает информацию о свойствах (пьезоэлектрических (пьезоэлектрические коэффициенты, упругие постоянные и т.д.), нелинейно-оптических (нелинейно-оптические коэффициенты, компоненты тензора Миллера и т.д.), кристаллохимических (тип кристаллической структуры, сингония, пространственная и точечная группа, число формульных единиц в элементарной ячейке, параметры кристаллической решетки), оптических (показатели преломления, область прозрачности и т.д.), теплофизических (температура плавления, теплоемкость, теплопроводность и т.д.) и т.д.), более 140 акустооптических, электрооптических и нелинейнооптических веществ, собранную и оцененную высококвалифицированными экспертами в данной предметной области.

Все БД ИМЕТ РАН включают подсистему полных текстов публикаций (более 32 тыс.), из которых извлечены материаловедческие данные.

ИС также объединяет БД, разработанные в других организациях:

БД «AtomWork» (National Institute for Materials Science Technology, Япония) [7, 8] содержит информацию о более 82 тыс. кристаллических структур, 55 тыс. значений свойств материалов и 15 тыс. фазовых диаграмм.

БД по термическим константам веществ «ТКВ» (ОИВТ РАН и МГУ) [9] содержит информацию об около 27 тыс. веществ, образованных практически всеми химическими элементами.

БД СНВМ широко используются в фундаментальных и прикладных исследованиях и промышленности, однако ни одна из разработанных информационных систем не может дать исчерпывающие сведения обо всей совокупности свойств конкретного вещества или материала. Часто специалисты вынуждены просматривать десятки БД, чтобы найти необходимые им значения параметров заданного вещества. Для обеспечения релевантного и быстрого поиска данных о конкретном веществе из разных информационных систем нами предложено [1, 10] использовать виртуальную интеграцию БД СНВМ. Термин «виртуальная» означает, что данные не сливаются в одно хранилище данных, а находятся в исходных информационных системах, функционирующих в организациях-разработчиках. Такая ИС позволяет специалисту получить сразу всю информацию о конкретном веществе из различных БД, находящихся в разных организациях и странах, созданных с использованием разных программных и аппаратных средств.

Для интеграции БД по свойствам неорганических веществ и материалов была использована SOA (сервисно-ориентированная архитектура), базирующая на применении Web-сервисов для обеспечения взаимодействия между гетерогенными информационными системами. Для поиска релевантной информации в контексте информационных систем используется специально разработанная метабаза [10], описывающая содержимое интегрируемых БД в терминах формализованной иерархии понятий, присущих неорганической химии и материаловедению.

При работе с интегрированной системой зарегистрированный пользователь входит в одну из БД, доступных по адресу [3]. Например, при работе с БД «Bandgap» пользователь, выбрав вещество из

списка, получает на экране меню, содержащее ссылки на другие БД с релевантной информацией. При «щелчке» по этой ссылке пользователь автоматически переходит, например, в БД «Диаграмма» на полупроводниковую систему или в БД «Кристалл» на вещество, содержащие тот же набор химических элементов, которые образуют выбранное в БД «Bandgap» соединение.

Очень часто при поиске данных по свойству того или иного вещества пользователь не знает к какой БД СНВМ стоит обратиться для поиска информации. Поэтому нами разработана информационная система, доступная по адресу [11], названная “единой точкой входа” [10]. С ее помощью любой пользователь по заданному набору химических элементов может получить релевантную информацию, содержащуюся во всех БД СНВМ, консолидированных в рамках ИС ИМЕТ РАН.

Одной из тенденций в разработке информационных систем является включение в их состав средств анализа данных: от простейших способов агрегации информации, обработки сложных многокритериальных запросов, программ статистического анализа и визуализации результатов до сложных систем искусственного интеллекта. Разработанная нами специальная информационно-аналитическая система (ИАС) [12], помимо информационного обслуживания специалистов, предназначена для поиска закономерностей в больших массивах химических данных и компьютерного конструирования неорганических соединений [1]. Для поиска закономерностей используются программы распознавания образов по прецедентам [13, 14]. Помимо этого, ИАС расширяет возможности традиционных БД по свойствам веществ и материалов, предоставляя пользователю не только информацию об уже исследованных веществах, но и прогнозы для еще не изученных соединений и оценку их свойств.

*Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ, проекты 17–07–01362, 18–07–00080. Работа выполнялась по государственному заданию № 007-00129-18-00.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Киселева Н.Н., Дударев В.А., Земсков В.С. Успехи химии. 2010. Т.79. N.2. С. 162.
2. БД IRIC. *http://iric.imet-db.ru*. - (дата обращения: 02.04.2018).
3. Базы данных ИМЕТ РАН. *http://www.imet-db.ru/* - (дата обращения: 02.04.2018).
4. Земсков В.С., Киселева Н.Н., Петухов В.В. и др. // Изв. ВУЗов. Материалы электронной техники. 1998. N.3, С. 17.
5. Киселева Н.Н., Прокошев И.В., Дударев В.А. и др. // Неорган. материалы. 2004. Т.42. N. 3. С.380.
6. Киселева Н.Н., Дударев В.А., Коржуев М.А. // Материаловедение. 2015. N. 7. С.3.
7. Xu Y., Yamazaki M., Villars P. // Jap. J. Appl. Phys. 2011. V. 50. N. 11. P. 11RH021.
8. БД “AtomWork”. *http://mits.nims.go.jp*. - (visited on 02.04.2018).
9. БД “ТКВ”. http://www.chem.msu.su/cgi-bin/tkv.pl?show=welcome.html/welcome.html. - (дата обращения: 02.04.2018).
10. Дударев В.А. Интеграция информационных систем в области неорганической химии и материаловедения. М.: URSS, 2016. 314 с.
11. Единая точка входа в ИС ИМЕТ РАН: *http://meta.imet-db.ru*. - (дата обращения: 02.04.2018).
12. Kiselyova N.N., Stolyarenko A.V., Ryazanov V.V. et al. // Pattern Recognition and Image Analysis. 2011. V.21. N.1. P. 88.
13. Журавлев Ю.И., Рязанов В.В., Сенько О.В. «РАСПОЗНАВАНИЕ». Математические методы. Программная система. Практические применения. М.: ФАЗИС, 2006. 176 с.
14. Гладун В.П. Процессы формирования новых знаний. София: СД "Педагог-6", 1995. 192 с.

**********

## PREPARATION AND CATALYTIC STUDY OF NOVEL HIGHLY POROUS METAL-CARBON NANOCOMPOSITES BASED ON BIMETALLIC Co-Ru NANOPARTICLES

**Efimov M. N.[1], Vasilev A. A.[1,2], Mironova E. Yu.[1], Zhilyaeva N. A.[1], Muratov D. G.[1,2]**
*[1]Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS, Moscow, Russia*
*[2]National University of Science and Technology «MISiS», Moscow, Russia*
*efimov@ips.ac.ru*

Nowadays, a development of new and an improvement of existing production methods of nanomaterials with tailored properties is one of the major scientific and industrial tasks. In general, the nanocomposites

may be described as materials consisting of two components: support and filler. In the case of the metal-carbon nanocomposite a support can be obtained from many types of carbonaceous precursors such as coal, natural and synthetic polymers, etc., whereas metal nanoparticles play the role of a filler. Typically, the functional properties of nanocomposites are provided by metal nanoparticles which can have catalytic, medical and antibacterial, ferromagnetic and other various features. In order to improve functional properties or expand the scope of possible applications, the preparation of alloy or bimetallic nanoparticles is suggested.

Much attention is paid to ethanol steam reforming (ESR) due to high-yield hydrogen production. Hydrogen is well known as a promising energy carrier and major candidate to replace hydrocarbon fuels and to solve environmental problems in future. The growing interest for hydrogen production from renewable sources such as ethanol is observed. Among the various feedstock alternatives, bio-ethanol is very promising non-toxic and high hydrogen content source.

Noble metals are widely known as effective catalysts for existing and prospective industrial processes such as ESR. However, noble metal based catalysts are expensive. In order to cost-minimize, the approach of the alloy or bimetallic 'core-shell' structured nanoparticles fabrication was proposed. To date the most general metal-carbon catalyst preparation method employs a wet synthetic chemistry, which involves the reduction of metal precursors in a solvent and impregnation of a carbon support with it. This strategy needs a preparation of a carbon support at first and at the second stage an introducing metal nanoparticles is carried out followed by heating for several hours or applying chemical metal reduction. Polymers employed as carbon precursors for a support and IR radiation heating provide a tremendous reduction in the time of metal-carbon nanocomposites synthesis [1].

In our work, one-step procedure of highly porous metal-carbon nanocomposite preparation based on IR pyrolyzed polyacrylonitrile (PAN) and Co-Ru nanoparticles was proposed. We studied the evolution of Co-Ru solid solution depended on synthesis temperature and catalytic activity in ESR depended on metal content.

The metal-carbon nanocomposites IR-PAN-Co-Ru were prepared under the conditions of IR heating of pre-carbonized at 200 °C and KOH impregnated precursor based on co-solution of the polymer, metal acetylacetonates and dimethylformamide. The procedure of the similar nanomaterial fabrication was described in [2]. It is worth noting that IR annealing is more efficient route to carbonize the polymer and to activate carbon as well. IR radiation provides a decrease of carbonization and metallic nanoparticles formaton time. It takes only a few minutes for the process instead of several hours for conventional heat treatment. The catalysts were prepared at 800 °C.

The XRD phase analysis (diffractometer "Difray" 401 with Bragg–Brentano focusing, using Cr-Kα radiation) presented in Fig. 1a displays reflection peaks corresponded to carbon, α-Co- and β-Co-based Co-Ru solid solution phases. The graphite reflection peak at 40° becomes sharper and β-Co diffraction peak shifts to small angles as the synthesis temperature increases. PAN graphitization process and the cobalt-containing nanoparticles presence may lead to structured carbon formation indicated by this reflection peak. The Co-Ru reflection peak intensity increase is observed due to an increase of Co-Ru crystallites size.

The co-solution of the polymer and metal salts and the presence of alkali leads to simultaneous bimetallic nanoparticles creation, carbon support formation and its activation. Fig. 2b demonstrates a distribution of metal nanoparticles in the highly porous PAN-based carbon. According to BET method the specific surface area values of IR-PAN-Co-Ru (1%) and IR-PAN-Co-Ru (10%) were 2060 and 1725 $m^2/g$, respectively. The decrease may be caused an introducing different content of metal component leading to graphite-like structure formation, which activation is not readily achieved in comparison to an amorphous non-structured carbon.

The activity of catalysts in ESR was tested in a stainless fixed-bed tubular reactor. The ESR reaction was carried out 250-550 °C under atmospheric pressure. The liquid solution with a water-to-ethanol molar ratio of 3 was fed through a syringe pump at a flow rate of 2 mL/h into a heated chamber to evaporate the solution.

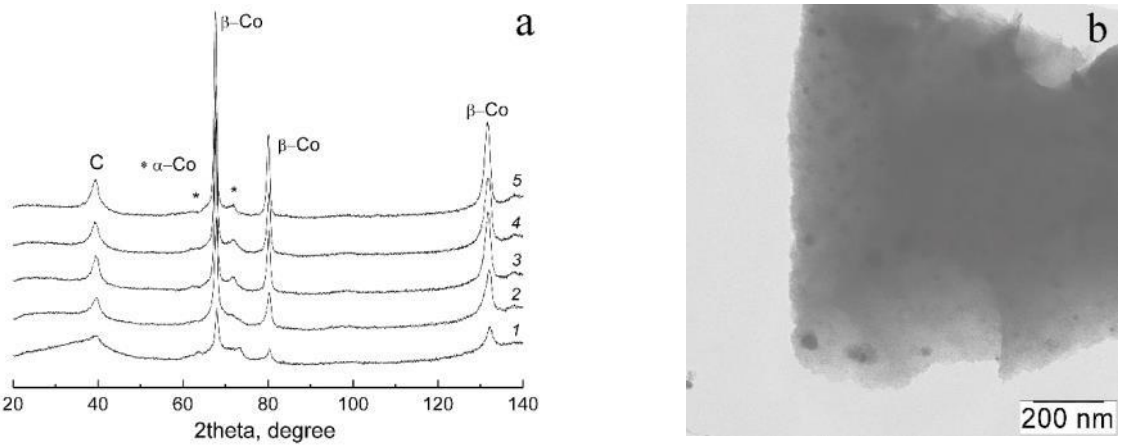



Fig. 1. XRD patterns of IR-PAN-Co-Ru samples obtained at 500 (*1*), 600 (*2*), 700 (*3*), 800 (*4*) and 900 °C (*5*) (a). TEM image of IR-PAN-Co-Ru obtained at 800 °C (b).

The main reaction of ESR gives six hydrogen molecules from one alcohol molecule (1), but a number of side reactions accompanies it:

$$C_2H_5OH + 3H_2O \leftrightarrow 2CO_2 + 6H_2 \qquad \Delta H^0_{298\,K} = +173 kJmol^{-1} \qquad (1)$$

As a result of the reforming a mixture of hydrogen, carbon oxides, methane and acetaldehyde is obtained (Fig. 2). The main products of ESR on the catalysts were $H_2$ and $CO_2$, while the yields of $CH_4$, CO and acetaldehyde were comparatively low. The ethanol conversion reached 96% and 99% at 550 °C (1 and 10%).

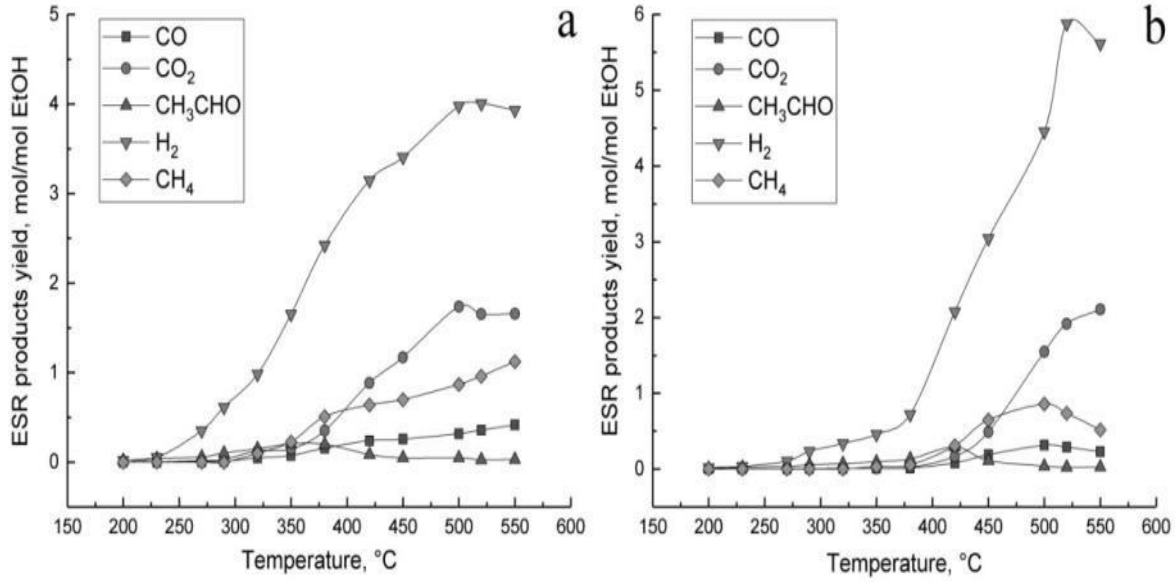



Fig. 2. The ESR products yield per mole of ethanol for IR-PAN-Co-Ru (1%) (a) and IR-PAN-Co-Ru (10%) (b).

The highest hydrogen productivity was observed on the catalyst with metal concentration 1%. No catalysts' deactivation was detected during experimental tests.

In summary, effective active metal-carbon catalysts based on bimetallic Co-Ru nanoparticles supported on highly porous IR pyrolyzed polyacrylonitrile were prepared. Since this method is scalable, cost-efficient and provides a tuning of structural characteristics during the material synthesis, it can be proposed as very promising route for industrial fabrication of metal-carbon nanocomposites with desired properties.

*The work was financially supported by RFBR (project № 18-03-00260). The equipment of the Center for collective usage "New Petrochemical Processes, Polymer Composites and Adhesives" was employed.*

REFERENCES:

1. *Chernikova E.V., Poteryaeva Z.A., Shlyakhtin A.V. et al.* // Polym. Sci., Ser. B. 2013. V. 55. P. 1.
2. *Efimov M.N., Vasilev A.A., Muratov D.G. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2017. V. 91. P. 1766.

**********

# ПРИМЕНЕНИЕ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКИ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ НА МЕТАЛЛАХ

**Емельяненко К. А.[1], Бойнович Л. Б.[1], Емельяненко А. М.[1]**

[1]*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, Россия*

emelyanenko.kirill@gmail.com

SURFACE LASER TREATMENT FOR DESIGN OF FUNCTIONAL COATINGS ON METALS

Emelyanenko K.A., Boinovich L.B., Emelyanenko A.M.

Industrial application of functional coatings for metals, such as superhydrophobic and icephobic coatings is hindered by several shortcomings, such as proneness to corrosion, erosion under abrasive loads, damage due to poor cold resistance, or weak resistance to thermal shock stresses, etc. In this study, we show that a combination of functional nanoengineering and nanosecond laser texturing with the appropriate treatment regimes can be successfully used to transform surfaces of various metal alloys into a superhydrophobic material with exceptional mechanical and chemical properties.

Одним из основных подходов по функционализации поверхности материалов, в частности, по созданию защитных противокорозионных и антиобледенительных покрытий для металлов, является придание поверхности супергидрофобных свойств. Для обеспечения экстремальных смачивающих свойств, а именно углов смачивания выше 150º и углов скатывания ниже 10º требуется, с одной стороны, понизить поверхностную энергию материала, а с другой – обеспечить ей многомодальную шероховатость, характеризующуюся как микро, так и наноэлементами. Однако, промышленное применение широко используемых в литературе методов придания многомодальной шероховатости, таких как химическое травление или осаждение наночастиц, во многом ограничено низкими механическими свойствами получающихся покрытий: низкой стойкостью к абразивным нагрузкам, резким температурным перепадам, а также циклам заморозки/разморозки.

Обработка поверхности с применением наносекундного лазера обладает целым рядом преимуществ по сравнению с другими методами, поскольку взаимодействие лазерного излучения с поверхностью позволяет контролируемо изменять не только морфологию, но и химический и фазовый составы поверхностного слоя материала. Так, во-первых, быстрый локальный нагрев и быстрое охлаждение упрочняют поверхность, как за счет уменьшения размеров зерен, так и в связи с поверхностным концентрированием дефектов решетки. Во-вторых, нагрев поверхности при одновременном контроле состава атмосферы и правильно подобранных параметрах лазерной обработки, приводит к образованию оксидных, нитридных и т.д. слоев с желаемым фазовым составом и толщиной. В-третьих, диффузионное спекание нагретой лазером поверхности с наночастицами, образующимися в плазме лазерного факела, обеспечивает высокую механическую стойкость наноэлементов текстуры, которые за счет многократного послойного осаждения образуют коралловидные структуры (см. рис.1) с развитой поверхностью. Кроме того, микротекстура покрытий защищает нанотекстуру, расположенную во впадинах микрорельефа, от механического разрушения при абразивных воздействиях. Исследования механической прочности супергидрофобных покрытий, полученных наносекундной лазерной обработкой, показали, что морфология поверхностей на различных металлах в значительной степени сохраняется даже после длительных кавитационной и абразивной нагрузок.

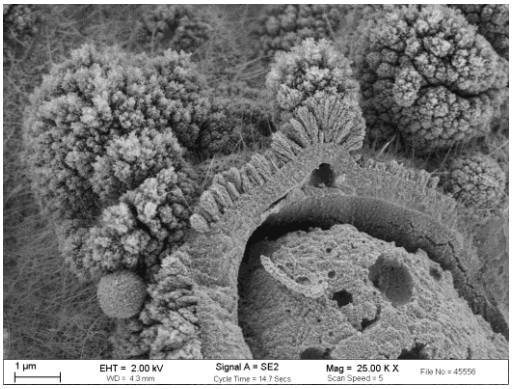



Рис. 1. Поверхность меди после лазерной обработки

Важной особенностью покрытий, созданных с помощью наносекундного лазерного текстурирования, является наличие большого числа пор (см. рис. 2), которые запасают молекулы гидрофобного агента во время этапа химической гидрофобизации. Во время эксплуатации эти поры служат резервуарами с гидрофобным агентом, за счет которых происходит самовосстановление покрытий в случае повреждения.

В данной работе мы продемонстрировали, что подбор режима лазерной обработки, атмосферы, в которой происходит обработка, а также подходящего гидрофобного агента и способа его нанесения позволяет получить износостойкие супргидрофобные покрытия на меди, алюминии, нержавеющей

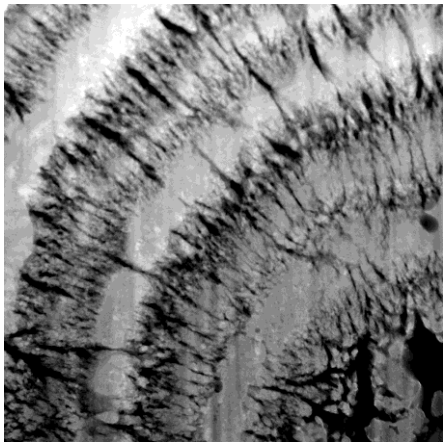


Рис.2. Поперечный срез поверхности алюминия после лазерной обработки

стали, титане и магнии. Такие покрытия характеризуются углами смачивания выше 165º и углами скатывания ниже 5º. При этом покрытия не теряют супергидрофобных свойств даже после двух часов абразивной нагрузки и десятков циклов заморозки/разморозки. Важно отметить, что для получения таких выдающихся механических свойств в процессе обработки необходимо учитывать химические свойства образующихся в плазме лазерного факела соединений. Так, для получения износостойких покрытий на алюминии требуется обеспечить наличие в приповерхностных слоях нано включений оксинитридов. В то же время, для создания износостойких покрытий на меди и нержавеющей стали, необходимо добиться практически полного отсутствия нитридов меди в первом случае и оксидов стали во втором. Такие требования к химическому составу поверхности диктуют необходимость обработки алюминия, меди и нержавеющей стали в разных атмосферах: на воздухе, в кислороде и азоте, соответственно. Изучение противокоррозионных свойств покрытий показало, что помимо механической устойчивости, покрытия на меди, алюминии и стали обладают и выдающейся электрохимической стойкостью. Исследование механизмов противокоррозионной защиты позволило нам сформулировать четыре механизма, определяющих защитные свойства покрытий. Во-первых, супергидрофобные свойства поверхности обеспечивают малую площадь контакта поверхности с коррозионной средой. Во-вторых, адсорбция гидрофобного агента на адсорбционно-активные центры препятствует закреплению галоген-анионов на поверхности металла. Третий механизм связан с барьерными свойствами приповерхностных слоев, которые замедляют диффузию носителей заряда. И, наконец, заряжение границы раздела супегидрофобная поверхность/электролит приводит к появлению потенциального барьера для диффузии анионов электролита к поверхности. Совместное действие этих четырех факторов обеспечивает на полученных покрытиях токи коррозии на 4-5 порядков меньшие, чем на необработанных поверхностях.

Исследование электрохимических свойств полученных покрытий также показало, что в процессе лазерной обработки образование на поверхности полупроводникового слоя обеспечивает фотокаталитические и фотовольтаические свойства. Это открывает широкие перспективы по созданию новых фотоактивных супергидрофобных материалов пригодных для эксплуатации в агрессивных условиях.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 14-13-01076).*

**********

## SILVER NANOPARTICLES STABILIZED BY CARBONATE IONS: «PURE» HYDROSOL

**Ershov V.A[1,2], Abkhalimov E.V.[1]**

[1]*A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, Leninsky pr. 31-4, Moscow, Russia*

[2]*D.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Miusskaya sq. 9, Moscow, Russia*

*vadersh@yandex.ru*

Currently, nanomaterials are used in many industries [1]. One of the most common groups of nanomaterials is silver nanoparticles of various shapes and sizes. Silver nanoparticles find wide use as effective antimicrobial agents in consumer and industrial applications. A widely used process for the preparation of silver nanoparticles is reduction of silver ions in solutions, first of all, in water [2]. The possible reducing agents are diversified. The silver atoms thus formed are assembled to nano-sized aggregates, which are hydrophobic in water. To prevent them from coalescence, organic or inorganic stabilizing additives are introduced into the solution. The stabilizing additives and the reducing agents of silver ions and the products of their decomposition are, most often, not harmless. Therefore, the disinfecting action of silver is actually complicated by the possible toxic effect from additional components and decomposition products present in the solution.

We set ourselves the task to obtain a “pure” silver hydrosol containing only small nanoparticles and stabilizing carbonate ions. It appears attractive to stabilize metal nanoparticles by the electrostatic

mechanism using small-size ions non-hazardous for human health and the environment. This mechanism is caused by the formation of the electric double layer (EDL) on the particle surface. The appearance of the electrical potential at the interface is caused by ion adsorption on the surface of metal nanoparticle. This reduces the interfacial tension and, therefore, increases the particle stability [3].

For this, the reduction of $Ag^+$ ions was done using oxalate, which reduced $Ag^+$ ions and was thus converted to carbonate ions. The reduction process was initiated by pulsed UV light.

$(CO_2)_2^{2-}$ /\/\hv/\/\-> $2CO_2^-$ (1)

$Ag^+ + CO_2^- => Ag^0 + CO_2$ (2)

$nAg^0 => Ag_n$ (3)

Carbon dioxide is transformed in water into carbonate ions, which stabilize silver colloidal particles

$CO_2 + H_2O <=> H^+ + HCO_3^- <=> 2H^+ + CO_3^{2-}$ (4)

As LSPR band grows, the absorption maximum gradually shifts to blue region approximately from 410 to 390 nm (Figure 1). The average particle size in deaerated solution is 10.3 ± 3.2 nm. The ζ-potential of the colloidal particles formed is –67.45 mV.

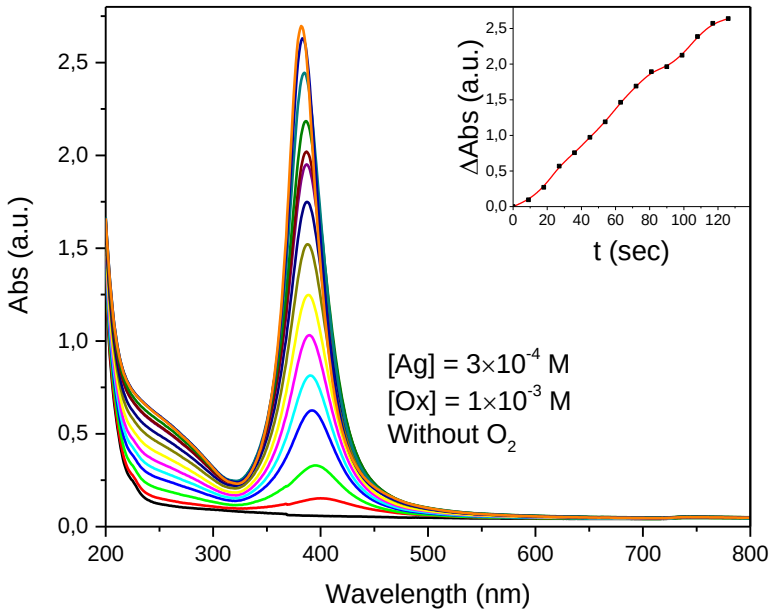



Fig. 1. Optical absorption spectra of solution containing Ag+ ions ($3\times10^{-4}$ M) and $C_2O_4^{2-}$ ions ($1\times10^{-3}$ M): deaerated solution after UV irradiation

The reduction of $Ag^+$ ions by the $C_2O_4^{2-}$ ions also takes place when UV irradiation is carried out in air. The limiting absorbance corresponding to complete $Ag^+$ reduction is attained over a longer period. The LSPR band is much broader and lower in intensity than that recorded for the deaerated solution. As the band grows, the absorption maximum, in contrast to the deaerated solution, gradually shifts to red region approximately from 398 to 406 nm (Figure 2). The red shift of the absorption band of silver nanoparticles is due to the partial oxidation of the metal during its formation. Apparently, active oxygen in the form of $O_2^-$ partially oxidizes silver nanoparticles, including in its lattice and on the surface. In this case, most likely, insoluble silver oxide $Ag_2O$ is formed. LSPR band of silver nanoparticles "doped" with oxygen unlike the particles obtained in deaerated solutions, shifts to the red region, which is caused by a decrease in the concentration of "free" electrons in them. The average size is 21.9 ± 4.6 nm and the ζ-potential of the resulting colloidal particles in the presence of oxygen is –68.32 mV.

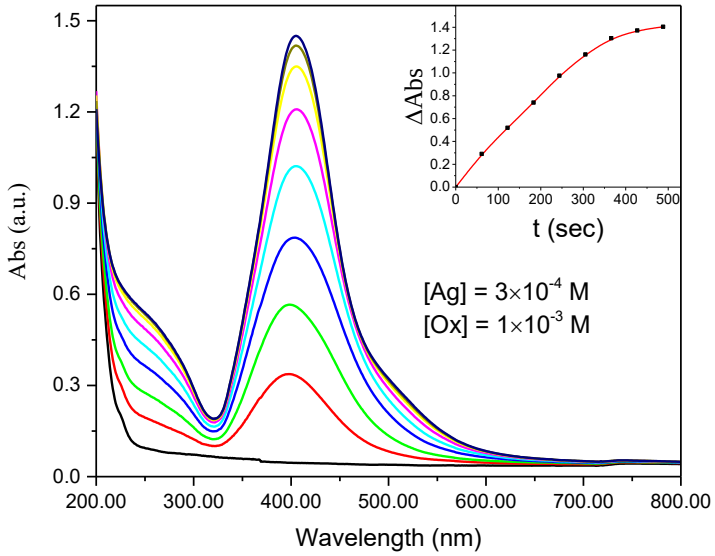



Fig. 2. Optical absorption spectra of solution containing $Ag^+$ ions ($3\times10^{-4}$ M) and $C_2O_4^{2-}$ ions ($1\times10^{-3}$ M): aerated solution after UV irradiation

Sizes and distribution of silver particles in deaerated and aerated hydrosols do not change markedly with prolonged exposure after their preparation. The ζ-potential of silver particles in hydrosols remains at nearly the same level (ζ = -(60-70) mV) for first several weeks after their preparation. The hydrodynamic diameter of silver nanoparticles varies also insignificantly. The absolute value of the ζ-potential higher than 60 mV is indicative of a high stability of the silver hydrosol stabilized with carbonate ions. The aggregation of nanoparticles is prevented by the decrease in the interfacial tension caused by the formation of electric double layer on the particle surface.

The obtained results demonstrate new silver hydrosols synthesis composed of nanoparticles with a size of 4 nm to 16 nm and 15 nm to 30 nm by UV irradiation of the solutions containing $(1\text{-}3)\times10^{-4}$ M of $Ag^+$ ions and $(3\text{-}10)\times10^{-4}$ M of oxalate ions in the absence and in the presence of air, respectively.

These hydrosols are free from compounds that are usually employed as reducing agents or stabilizing additives and also the products of their decomposition, which may be toxic towards living nature or affect functioning of living organisms. Silver hydrosol completely corresponds to the composition of natural fresh water and can be used as effective disinfectant.

LIST OF REFERENCES:

1. S. Eckhardt, P.S. Brunetto, J. Gagnon, M. Priebe, B. Giese, K.M. Fromm, Nanobio silver: its interactions with peptides and bacteria, and its uses in medicine, Chem. Rev. 113 (2013) 4708–4754,

2. Y. Sun, Y. Xia, Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles, Science 298 (2002) 2176–2179

3. E.V. Abkhalimov, A.A. Parsaev, B.G. Ershov, Preparation of silver nanoparticles in aqueous solutions in the presence of carbonate ions as stabilizers, Colloid J. 73 (2011) 1–5

**********

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СЛАБОКООРДИНИРУЮЩИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПЛЁНОК ГИБРИДНЫХ ПЕРОВСКИТОВ

**Фатеев С.А., Тарасов А.Б., Решетников В.П.**

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

*saf1al@yandex.ru*

## USE OF WEAKLY COORDINATING SOLVENTS FOR OBTAINING FILMS OF HYBRID PEROVSKITS

The purpose of this work was to develop new approaches to the formation of $APbX_3$ (where A = $Cs^+$,

$MA^+$ – methylammonium or $FA^+$ – formamidinium cation; X = $I^-$, $Br^-$) films using weakly coordinating solvents, such as organic gamma-butyrolactone, organic carbonates, acetonitrile, acetone. We proposed new ways for increasing the solubility of hybrid perovskites and their precursors ($PbI_2$, $PbCl_2$) in such solvents by introducing additives (for example, HI, $NH_4I$). It was shown that thin (300-600 nm) continuous and low-roughness films of perovskite and perovskite precursors phases including ($HPbI_3$ or crystalline solvate phases) can be obtained from these solutions. New methods for post-treatment and gas-phase conversion of the obtained precursor films to single-phase perovskite APbI3 films, by treatment with methylamine vapor or other precursors of methylammonium, have been developed. The functional properties of the resulting perovskite layers, such as the luminescence intensity, average lifetime of charge carriers, and the electrical conductivity were investigated. The optimal conditions for the deposition of perovskite films and their precursors and subsequent processing to achieve the optimum functional properties of the $APbX_3$ light-absorbing layer for use in photovoltaic devices.

Наиболее быстроразвивающейся областью современной солнечной энергетики является перовскитная фотовольтаика. Солнечные элементы на основе галогенидных перовскитоподобных соединений $APbX_3$ (где A = $Cs^+$, $MA^+$ – метиламмоний или $FA^+$ – формамидиний, $X^-$ = $I^-$, $Br^-$) уже достигли эффективности в 23.2%, превзойдя устройства на основе кремния. При этом светопоглощающий слой перовскита в таких солнечных элементах может быть получен более простыми и дешёвыми растворными методами, для чего в настоящее время главным образом используются апротонные координирующие растворители – диметилформамид (ДМФА) и диметилсульфоксид (ДМСО). Однако известно, что кристаллизация из них протекает через промежуточное образование аддуктов (кристаллосольватов), которые ухудшают морфологию и функциональные свойства перовскитного светопоглощающего слоя [1].

В данной работе предлагаются подходы к изготовлению плёнок $APbX_3$ с использованием слабокоординирующих растворителей, таких как органические гамма-бутиролактон, органические карбонаты, ацетонитрил, ацетон. Были предложены способы по увеличению растворимости гибридных перовскитов и их прекурсоров ($PbI_2$, $PbCl_2$) в таких растворителях посредством введения добавок (например, HI, $NH_4I$). Показана возможность получения из данных растворов сплошных и обладающих низкой шероховатостью тонких (300-600 нм) плёнок перовскита и иных кристаллических фаз – прекурсоров перовскита в том числе HPbI3, а также фаз кристаллосольватов. Разработаны способы пост-обработки и газофазной конверсии полученных плёнок прекурсоров в однофазные плёнки перовскита $MAPbI_3$, посредством обработки парами метиламина или иными прекурсорами метиламмония. Исследованы функциональные свойства полученных перовскитных слоёв, такие как интенсивность люминесценции, среднее время жизни носителей заряда, удельная электропроводность. Выявлены оптимальные условия нанесения плёнок перовскита и его прекурсоров и последующей обработки для достижения оптимальных функциональных свойств светопоглощающего слоя $APbX_3$ для использования в фотовольтаических устройствах. Изготовлены тестовые солнечные элементы.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Petrov A.A. et al. Crystal Structure of DMF-Intermediate Phases Uncovers the Link Between CH3NH3PbI3 Morphology and Precursor Stoichiometry // J. Phys. Chem. C. 2017. Vol. 121, № 38. P. 20739–20743.

**********

## КОМПОЗИЦИОННЫЙ ВЫСОКОДЕМПФИРУЮЩИЙ МАТЕРИАЛ С МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ПЕРЕХОДНОЙ ЗОНОЙ

**Федотова Н.Л.[1], Чудаков И.Б.[1], Макушев С.Ю.[1], Сайков И.В.[2]**

*[1] Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им.И.П.Бардина, Москва, Россия;*

*[2] Институт структурной макрокинетики им. А.Г. Мержанова РАН, Черноголовка, Россия*

*fedotova.nin2014@yandex.ru*

HIGH-DAMPING COMPOSITE MATERIAL WITH MICROSTRUCTURAL TRANSITION ZONE

Fedotova N.L., Chudakov I.B., Mackushev S.Yu., Saykov I.V.

Composite metallic materials with bulk high-damping base and thick high-strength surface layer were studied in the present research. Explosion-welding technique has been used for consolidation of composites

consisting from high-damping Mn-Cu alloy (as a bulk base) and high-strength structural steel (as coating layer possessing thickness from 1.2 to 1.5mm). Structure, damping and mechanical properties of obtained composites were studied. It has been shown that the new material exhibits high-damping capacity and high mechanical properties.

Повышение механических свойств актуально для любого конструкционного материала, т.к. это позволяет повысить эффективность применения данного материала за счёт уменьшения массы всей конструкции. Для сплавов высокого демпфирования такая задача также является важной. Однако одновременное сочетание в одном материале высоких демпфирующих свойств и высоких механических характеристик (включая предел текучести и модуль Юнга) трудно реализовать на практике [1]. Одним из возможных путей решения данной проблемы является создание композиционных материалов, в которых один из компонентов является высокодемпфирующим, а другой - высокопрочным. Решению этой проблемы посвящена настоящая работа.

Наиболее известными сплавами высокого демпфирования являются сплавы системы Mn–Cu с содержанием Mn от 50 до 85% (по массе) [1]. Эти материалы сочетают высокую демпфирующую способность с достаточно хорошими характеристиками прочности (предел текучести – до 450МПа, предел прочности – до 650МПа), однако модуль упругости этих сплавов сильно уступает модулю Юнга стальных материалов, что создает трудности для использования Mn-Cu сплавов на практике.

В рамках настоящей работы проведена экспериментальная верификация возможности получения слоистых высокодемпфирующих и высокопрочных композиционных материалов. Повышение механических характеристик демпфирующего сплава 60Г40Д достигалось путем нанесения армирующего слоя, выполненного из высокопрочной стали 30ХГСА. При этом наиболее актуальным был вопрос о том, в какой степени у такого биметалла сохраняются демпфирующие свойства. Наиболее простой технологией соединения разнородных материалов является сварка взрывом, с помощью которой можно получать различные твердофазные соединения. Именно эта технология была использована в настоящей работе. После сварки взрывом прочность соединения, как правило, не ниже прочности наиболее слабого металла пары. Опыты по получению двухслойных металлических материалов проводили по стандартной плоской схеме с параллельным расположением пластин. В качестве взрывчатого вещества использовали аммонит 6ЖВ. Давление соударения для пары 30ХГСА – 60Г40Д составляло 20,7 ГПа. Перед сваркой взрывом обе заготовки были закалены.

Демпфирование в сплавах Mn – Cu определяется несколькими механизмами и связано с наличием тонкой двойниковой микроструктуры [2], сформированной в процессе термоупругого мартенситного ГЦК – ГЦТ превращения. Исследования показали, что степень тетрагональности кристаллической решетки сплава 60Г40Д, подвергнутого воздействию импульса высокого давления и отпуску при Т=400°С в течении нескольких часов, значительно отличается от степени тетрагональности сплава 60Г40Д без воздействия импульса высокого давления после идентичной термообработки.

Термическая обработка при 400°С с увеличением времени выдержки приводит к плавному повышению удельной демпфирующей способности биметалла до величины $\psi$ = 32%, в то время как демпфирующая способность монолитного сплава 60Г40Д снижается уже после 4-х часов выдержки (для области низких амплитуд колебаний) и после 8 часов выдержки - для высоких.

Обнаружено, что на начальных стадиях отжига при 400°С демпфирующая способность биметалла превышает величину $\psi$ монолитного сплава, измеренную при амплитуде $\Delta l / l = 19 \times 10^{-4}$ (рисунок 1). Тот факт, что демпфирующая способность биметалла превышает демпфирующую способность сплава 60Г40Д на начальных стадиях отжига, говорит о существенном изменении структуры: об измельчении зерна, а также о росте и перераспределении дефектов кристаллической решетки.

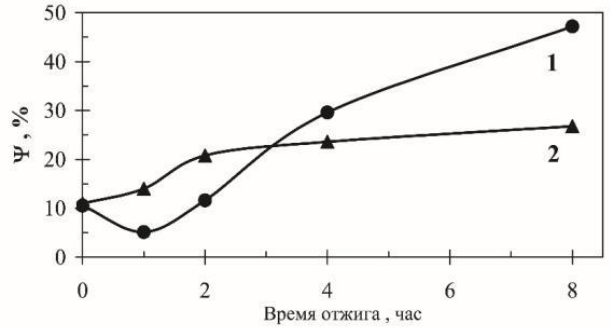



Рис. 1. Зависимость демпфирующей способности биметалла (2) и сплава 60Г40Д (1) от времени отжига.

По данным электронно-микроскопического исследования, проводившегося с использованием микрорентгеноспектрального анализа, в переходной зоне биметалла (размером ~30 мкм) после взрыва и отпуска при T=400ºC (в течение 1-3 часов) наблюдается равномерная микрокристаллическая структура с характеристическим размером структурных составляющих 0,5 – 1 мкм (рисунок 2). Исследования показали также, что размер зерна растет по мере удаления от зоны контакта.

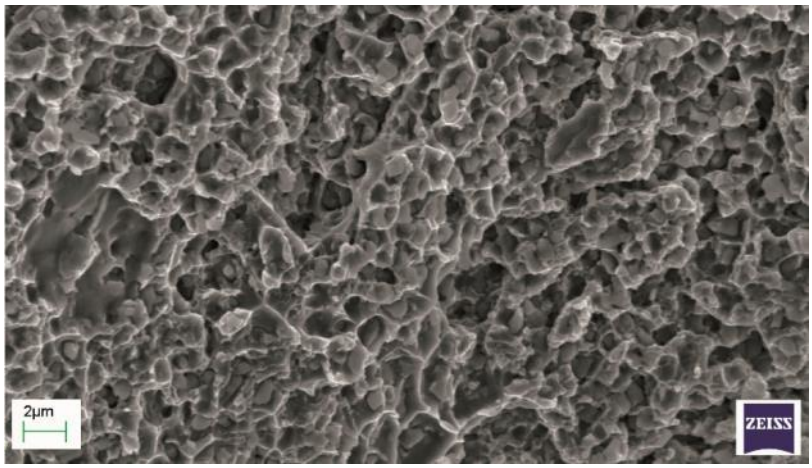



Рис. 2. Микроструктура излома в области переходной зоны биметалла после отпуска 400ºCx1час.

Наиболее вероятно, что демпфирующая способность биметалла превышает уровень ψ монолитного образца более чем в два раза вследствие создания особой микроструктуры после воздействия импульса высокого давления и отжига 400ºCx1час. Формирование этой микроструктуры сопровождается снижением уровня внутренних напряжений второго рода, что и приводит к повышению подвижности границ двойниковых микрокристаллов и к росту величины ψ.

Исследования показали, что полученные композиционные материалы характеризуются хорошей степенью адгезии на границе раздела двух слоев как после сварки взрывом, так и после серии отжигов при T=400ºC, что связано с измельчением структуры переходной зоны. Это же обстоятельство позволяет придавать изделиям требуемую геометрическую форму путем штамповки. Степень адгезии исследовалась при различных температурах с использованием серии методов, во всех случаях характеристики переходного слоя оказались удовлетворительными.

Таким образом, исследование структуры, демпфирующих и механических свойств полученных композиционных материалов показало, что достигнутый комплекс свойств делает их перспективными для применения в изделиях современной техники, в том числе в машиностроении.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант РФФИ № 18-08-01506).*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

[1] Фавстов Ю.К. и др. Металловедение высокодемпфирующих сплавов. М.:Металлургия, 1980, 272с

[2] Удовенко В.А. и др. Физика металлов и металловедение, 1991, 72, 142-149.

**********

## НАНОРАЗМЕРНЫЙ СЕЛЕН ДЛЯ ОВОЩНЫХ КУЛЬТУР

**Фолманис Г. Э., Коваленко Л. В., Федотов М. А.**

*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН*

*mikle_fed@mail.ru*

NANO-SIZE SELENIUM FOR VEGETABLE CROPS

**Введение**

Формула питания XXI века предусматривает использование в рационе питания наряду с традиционными пищевыми продуктами также продукты с заданными свойствами, так называемые функциональные пищевые продукты. Они обогащены необходимыми микронутриентами. Известно, что к числу таких микронутриентов относится селен. Установление антиоксидантных свойств селена в начале 60-х годов XX века позволило рассматривать селен как существенно необходимый микроэлемент для человека, животных и растений, основной функцией которого является защита

организма от оксидантного стресса. Исследования указывают на то, что продолжительность жизни в определенной степени определяется уровнем потребления селена. В настоящее время считается, что специфическая патология, связанная с дефицитом селена, развивается у человека при поступлении селена менее 19 мкг/сутки для мужчин и 14 мкг/сутки для женщин [1].

Увеличение антиоксидантной способности растений объясняют положительным влиянием низких доз селена, этим же объясняют защиту растений от абиотических стрессов [2]. Так же было установлено [2], что селен увеличивает скорость фотосинтеза растений. Помимо антиоксидантной способности в литературе [3] отмечают и ростостимулирующий эффект селена. Он также регулирует водный статус растений в условиях засухи [4]. Для обеспечения физиологических потребностей человека перспективно использование элементарного (нульвалентного) селена в наноразмерном состоянии [5]. При переходе в наноразмерное состояние изменяется ряд фундаментальных характеристик вещества. Из-за высокого соотношения площади поверхности наночастиц к объему повышаются биологические свойства вещества. В составе профилактических форм, как правило, входят коллоидные растворы биологически активных веществ. Для приготовления таких растворов применяется метод лазерной абляции [6], перспективный технологический процесс, позволяющий строго контролировать образование наноразмерных частиц. Однако, аппаратура для осуществления указанного метода весьма дорога, что не позволяет широкому распространению метода лазерной абляции. Использование метода ультразвукового диспергирования является альтернативным методом получения наночастиц металлов, с использованием воды как экологически чистый растворитель [7].

Целью данной работы было разработать методы получения водных коллоидных растворов селена лазерной абляцией и ультразвуковым диспергированием с использованием ультразвукового гомогенизатора.

**Методика экспериментов**

Коллоидные растворы селена получали лазерной абляцией и ультразвуковым диспергированием исходных массивных материалов. Твердотельный лазер имел длину волны излучения 1064 нм, энергия в импульсе составляла 2.50 Дж при длительности импульса 12 нс. Частота следования импульсов порядка 2 Гц. Источником ультразвука служил ультразвуковой гомогенизатор UP200S (Hielscher, Германия) с рабочей частотой 24 кГц и мощностью 200 Вт. Мишенью в работе служил элементарный селен марки ОСЧ. В качестве среды распыления использовалась бидистиллированная вода, причем жидкость принудительно не перемешивалась.

Концентрация селена в водном растворе измерялась методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС с ИНП) на приборе ULTIMA 2 (Horiba Jobin-Yvon, Франция). Распределение частиц по размерам оценивали методом динамического рассеяния света (ДРС) при помощи прибора Zetasizer Nano ZS (Malvern, Великобритания). Дзета-потенциал частиц селена в водной среде определялся тем же прибором. Известно, что в результате теплового движения частицы дисперсной фазы в коллоидных системах совершают хаотические движения, изменяя направление ~$10^{14}$ раз в секунду, поэтому на приборе ДРС проводились несколько последовательных измерений. Водородный показатель измеряли при помощи прибора pH-метр S220-Kit (Mettler Toledo, Швейцария).

**Результаты и обсуждение**

Лазерной абляцией были получены водные коллоидные растворы с концентрацией селена до 9 мг/л. Раствор имеет pH = 4.92, ζ-потенциал -12.3 мВ. Распределение частиц селена по размерам локализована в области 200 нм. Использование ультразвукового гомогенизатора также позволило получить водные коллоидные растворы селена. Распределение частиц селена после облучения ультразвуком в течение 30, 45 и 60 минут приведено на рис. 1.

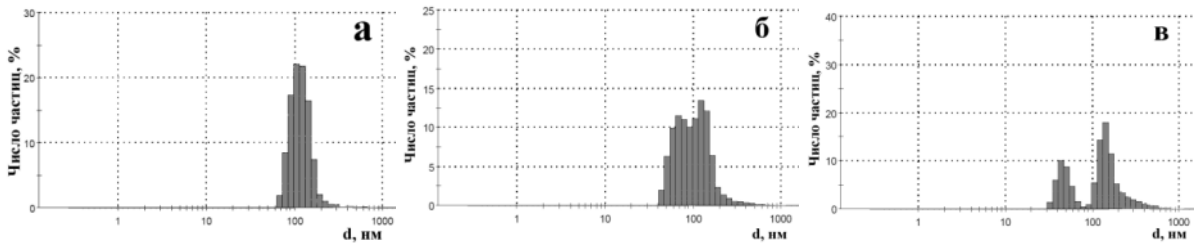



Рис. 1. Распределение числа частиц по размеру после 30 мин (а), 45 мин (б) и 60 мин (в) облучения.

Первоначально возникает значительное количество частиц со средним размером ≈100 нм (рис.

1а). В процессе облучения коллоидного раствора частицы разрушаются. Количество частиц со средним размером ниже 100 нм увеличивается (рис. 1б). Затем появляется отдельный пик со среднечисловым размером ≈35 нм (рис. 1в). Раствор имеет следующие показатели: концентрация 9.8 мг/л, электрокинетический потенциал равен -26.3 мВ, pH составляет 6.47.

Раствор положительно влияет на всхожесть и прорастание семян. Объектами исследования были семена овощных, зеленных и цветочных культур. В работе исследовали водную коллоидную систему селена с концентрацией селена 2.3 мг/л. В контроле использовали физиологический раствор. По утвержденной методике определяли процент всхожести семян, длину стебля и корня проростка. Повторность опыта – десятикратная.

Таблица 1. Влияние коллоидного селена на всхожесть и прорастание семян.

| Вид | Всхожесть, % | | Длина корни, мм | | Длина побега, мм | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | контроль | опыт | контроль | опыт | контроль | опыт |
| Лук репчатый | 10±0.3 | 15+0.5 | 0 | 3.3+0.05 | 1.0±0.09 | 0 |
| Укроп | 15±0.6 | 12+0.3 | 1.7±0.05 | 3.0±0.015 | 1.5±0.05 | 2.9+0.015 |
| Астра | 0 | 15±0.5 | 0 | 2.1+0.03 | 0 | 2.7±0.08 |
| Свёкла столовая | 60±1.8 | 42+1.2 | 10.8±0.15 | 10.5±0.15 | 17±0.1 | 14+0.2 |
| Репа | 86±2.1 | 95±3.2 | 32.4+1.5 | 24.1+0.8 | 12.6±0.1 | 16+0.1 |
| Кларкия | 22±0.5 | 31± 0.7 | 2.5+0.07 | 4.7±0.09 | 7.5±0.05 | 6.7+0.09 |
| Огурец | 89+1.2 | 100±2.8 | 68.4+2.3 | 68.9+2.0 | 36.2±1.5 | 34.1+1.0 |
| Тыква мускатная | 78±2.1 | 86±3.0 | 53.2+1.5 | 65.6+2.5 | 16.0±0.06 | 18.9±1.0 |
| Кабачек | 100±3.9 | 97±4.5 | 40.7+2.1 | 65.3±2.0 | 27.2±1.0 | 22.4±0.05 |
| Морковь столовая | 56±2.3 | 78+3.1 | 4.9±0.05 | 2.8±0.09 | 2.8±0.07 | 1.7+0.04 |
| Кресс-салат | 100±1.5 | 100+2.3 | 28.9±1.0 | 20.7+0.8 | 29.2±0.09 | 28.6+0.08 |
| Горох сахарный | 81±3.6 | 46±1.4 | 29.3±0.7 | 21.1±1.1 | 5.8±0.06 | 3.1+0.09 |

*Работа выполнялась по государственному заданию № 007-00129-18-00.*

**Литература**

1. *Голубкина Н.А., Папазян Т.Т.* Селен в питании. Растения, животные, человек. М.: Печатный город, 2006, 254 с.
2. *Feng R., Wei C., Tu S.* // Environ. Exp. Bot. 2013. V. 87, pp. 58-68.
3. *Golubkina N.A., Folmanis G.E., Tananaev I.G.* // Dokl. Biol. Sci. 2012. V. 444. pp. 230-233.
4. *Kuznetsov V.V., Kholodova V.P., Kuznetsov V.V., Yagodin B.A.* // Dokl. Biol. Sci. 2003. V. 390, pp. 266-268.
5. *Храмцов А.Г., Серов А.В., Мирошниченко М.В.* // Молочная промышленность. 2012. № 6. С. 65-66.
6. *Roldugin V.I., Fedotov M.A., Folmanis G.E. et al.* // Dokl. Phys. Chem. 2015. V. 463. Part 1. pp. 161-164.
7. *Гончаров В.Д., Новик А.А.* // Известия СПб ГЭТУ «ЛЭТИ». 2013. № 5. С. 98-103.

**********

## КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИ РАВНОВЕСНЫХ АТОМНЫХ КОНФИГУРАЦИЙ ВАКАНСИЙ И БИКАНСИЙ В ЧИСТОМ α-Fe, С ПРИМЕНЕНИЕМ ПОТЕНЦИАЛОВ ПАРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА ОГРАНИЧЕННОМ КОЛИЧЕСТВЕ АТОМОВ

**Филиппова В. П., Блинова Е. Н., Шурыгина Н. А., Томчук А. А.**
*Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И.П. Бардина, Москва*
varia.filippova@yandex.ru

COMPUTER SIMULATION OF THE EQUILIBRIUM ATOMIC CONFIGURATIONS OF VACANCIES AND BIVACANCIES IN PURE α-Fe, USING PARE POTENTIALS WITH LIMITED QUANTITY OF THE ATOMS

It was shown by computer modelling with pare inter-atomic potentials that vacancies provide decreasing of lattice period of α-Fe while bi-vacancies provide increasing.

Для построения равновесной конфигурации атомов вокруг вакансии и бивакансии задавали

исходные конфигурации ОЦК кристаллической решетки α-Fe (с периодом $a$ = 0.28664 нм), состоявшие из 107 подвижных атомов, окруженных двумя слоями неподвижных. Один или два центральных атома изымались для создания вакансии или бивакансии, соответственно. Далее, используя метод молекулярной динамики, определяли равновесные пространственные координаты атомов вокруг дефекта. Для этого использовали потенциал в форме Леннарда-Джонса [1]:

$$v(r) = 4\varepsilon\left[\left(\frac{r_0}{r}\right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r}\right)^{6}\right],$$

где $v(r)$ – потенциал (энергия) межатомного парного взаимодействия; $\varepsilon$ и $r_0$ - параметры данного потенциала; $r$ - расстояние между центрами атомов. При этом вводили радиус обрезания потенциала ($r_c$) между первой и второй координационной сферой ($r_c/a$ = 1.3), что позволило сократить время счета и требуемый объем компьютерной памяти, за счет уменьшения количества атомов. Фактически, компьютерная модель была построена так, что при поиске равновесной позиции, каждый подвижный атом находился в центре виртуального кристалла из 107 атомов, взаимодействуя с теми, которые находятся в пределах радиуса действия потенциала межатомного парного взаимодействия.

Равновесная конфигурация одиночной вакансии, смоделированная по описанной выше схеме, свидетельствует о сближении окружающих атомов, что приводит к уменьшению межатомных расстояний, и следовательно, к сжатию кристаллической ячейки по сравнению с остальными, недеформированными, ячейками. При формировании равновесной конфигурации вокруг двух соседних вакансий наблюдается увеличение расстояния между атомами, разделенными бивакансией. Это связано с тем, что, поскольку исходный размер бивакансии в одном из направлений превышает радиус действия потенциала межатомного взаимодействия ($r_c$), то равнодействующая сила со стороны атомов матрицы приводит к увеличению расстояний между атомами, разделенными пустотой. Получается, что искаженная кристаллическая ячейка, содержащая бивакансию, имеет увеличенный размер по сравнению с остальными, недеформированными ячейками. Если представить твердый раствор состоящим из неискаженных и искаженных ячеек, и допустить, что каждая из ячеек может содержать только по одному точечному дефекту, аналогично атому примеси в разбавленном твердом растворе [2], то количество сжатых ячеек будет равно числу вакансий, а количество растянутых ячеек будет равно числу бивакансий. Следовательно, вакансии и бивакансии могут влиять на величину среднего значения периода кристаллической решетки. Таким образом, наблюдаемое экспериментально в [3] увеличение периода кристаллической решетки в чистом α-Fe при деформации кручением под сверхвысоким давлением (КВД) в квазигидростатических условиях может быть связано с объединением вакансий в бивакансии.

*Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, в рамках гранта РФФИ №16-08-00599.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Филиппова В. П., Кунавин С. А., Пугачев М. С. //* Материаловедение. 2014. № 6. С. 3.
2. *Филиппова В. П., Макушев С. Ю.* // Проблемы черной металлургии и материаловедения. 2015. №4. С.74.
3. *Жуков О. П., Филиппова В. П., Томчук А. А., и др.* // Деформация и разрушение материалов. 2018. № 5. С. 25.

**********

## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА РАЗМЕР И МОРФОЛОГИЮ ЧАСТИЦ СЛОИСТОГО ПЕРОВСКИТОПОДОБНОГО ОКСИДА $K_{2,5}Bi_{2,5}Ti_4O_{13}$

**Гак В. В.[1], Минич Я. А.[1], Силюков О. И.[1], Зверева И. А.[1]**

[1] *Институт Химии, Санкт-Петербургский государственный университет,198504, Санкт-Петербург, Россия*

veronikavega@mail.ru

INFLUENCE OF SYNTHESIS ROUTE ON THE SIZE AND MORPHOLOGY OF PARTICLES OF A LAYERED PEROVSKITE-LIKE OXIDE $K_{2,5}Bi_{2,5}Ti_4O_{13}$

Gak. V.V.[1], Minich Y. A.[1], Silukov O. I.[1], Zvereva I. A.[1]

[1] *Institute of Chemistry, Saint Petersburg State University, 198504, Saint Petersburg, Russia.*

In this paper, we investigate the possibility of synthesizing a layered perovskite-like oxide $K_{2.5}Bi_{2.5}Ti_4O_{13}$ belonging to the Ruddlesden-Popper phase by four routes: conventional ceramic technique, hydrothermal synthesis, sol-gel method and a molten salt synthesis.The pahse purity of the sample was examined by X-ray diffraction analysis. It was shown that the compound can be obtained by all of the routes excluding hydrothermal synthesis. The morphology and particles size distribution of the samples has been studied by scanning electron microscopy and were found to be hightly depended from the reaction route.

Слоистые перовскитоподобные оксиды – это кристаллические соединения, состоящие из чередования слоев перовскита и слоев другой структуры, которые называют межслоевым пространством. Им присущи такие свойства как: сверхпроводимость, ферромагнетизм, ионная проводимость, а также фотокаталитическая активность.

Синтез перовскитоподобных оксидов различными способами позволяет варьировать размер, а также получать образцы с разной морфологией. Синтез золь-гель методом позволяет получать пористые соединения с большой удельной поверхностью, с помощью керамического синтеза и синтеза в расплаве получают хорошо закристаллизованные соединения, а гидротермальным методом можно получить крупные частицы.

В данной работе исследуется возможность синтеза слоистого перовскитоподобного оксида $K_{2,5}Bi_{2,5}Ti_4O_{13}$, относящегося к фазе Раддлесдена-Поппера, четырьмя способами: керамическим, гидротермальным, золь-гель методом и методом синтеза в расплаве. Синтез целевого соединения керамическим методом осуществлялся согласно методике, описанной в статье[1]. В качестве исходных реагентов были использованы оксид висмута $Bi_2O_3$, оксид титана $TiO_2$ и нитрат калия $KNO_3$. Все исходные вещества после предварительного прокаливания и взвешивания перетирались в планетарно-шаровой мельнице. После измельчения полученная смесь прессовалась в таблетку и прокаливалась при 750ºС в течение 8 часов дважды.

Для синтеза слоистого оксида в расплаве варьировался состав исходных реагентов, а также температура и состав используемого флюса. В качестве исходных компонентов были взяты оксид титана $TiO_2$, оксид висмута $Bi_2O_3$ и две соли калия – KCl и $KNO_3$. Смесь исходных компонентов перетиралась на шаровой мельнице, помещалась во флюс, взятый в избытке 20% согласно статье[2], и выдерживалась при температурах 750ºС, 800ºС и 1100ºС в течении 4 часов, скорость нагрева 2ºС/мин, скорость охлаждения 25ºС/час. Полученные образцы промывались от флюса и высушивались при температуре 150ºС до дегидратированного состояния.

В данной работе впервые был получен слоистый оксид $K_{2,5}Bi_{2,5}Ti_4O_{13}$ золь-гель методом. При этом варьировался состав исходных компонентов и температура прокаливания. На первой стадии проведения эксперимента был получен мелкодисперсный раствор исходных компонентов, взятых в стехиометрическом количестве: нитрат висмута $Bi(NO_3)_3$ и нитрат калия $KNO_3$ были растворены в воде, титансодержащий компонент растворен в изопропаноле. Полученные растворы смешивались при активном перемешивании, наблюдалось изменение окраски раствора с белого на желтый. Образовавшийся желтый гель сушился при 70ºС на протяжении 24 часов, получившийся порошок прокаливался при температурах 600ºС и 750ºС на протяжении 4 часов

Предпринята попытка синтеза гидротермальным методом, однако целевое соединение не получено.

Полученные образцы исследовались с помощью рентгенофазового анализа. Сравнение морфологии и размеров осуществлялось с помощью сканирующей электронной микроскопии.

**Благодарности**

Исследование поддержано Российским Фондом Фундаментальных Исследований (гранты № 16-33-60082 и № 18-03-00915). Работы проведены с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования» и «Нанотехнологии».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

[1] Liu S. et al. A New n = 4 Layered Ruddlesden–Popper Phase $K_{2.5}Bi_{2.5}Ti_4O_{13}$ Showing Stoichiometric Hydration. Inorg. Chem., 2016. Vol. 55, № 4. P. 1403–1411.

[2] Amow G., Greedan J.E. The Layered Perovskite K 2 Nd 2 Ti 3 O 10 // Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun. International Union of Crystallography, 1998. Vol. 54, № 8. P. 1053–1055

**********

## СОЗДАНИЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫХ ПОКРЫТИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕХНОЛОГИИ ГЕТЕРОФАЗНОГО ПЕРЕНОСА И ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКИ

**Геращенков Д.А., Макаров А.М., Геращенкова Е.Ю.**
*НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей», Санкт-Петербург, Россия.*
*npk3@crism.ru*

CREATION OF INTERMETALLIDE COATINGS WITH THE USE OF HETEROPHASE TRANSFER AND LASER PROCESSING TECHNOLOGY

В настоящее время научный и практический интерес к интерметаллидным соединениям достаточно высок. Одним из принципиальных отличий интерметаллидов от металлов, их образующих, состоит в их высокой прочности при высоких температурах. Наиболее востребованными являются системы Ni-Ti, Ni-Al, Ti-Al. Обычно интерметаллиды используются в виде покрытий и обеспечивают повышение ресурса работы узлов. Наиболее распространенные методы их нанесения, представляют собой напыление или наплавку при высоких температурах. Для этого широко применяются порошковые материалы или проволоки.

Наиболее перспективным и активно внедряющимся способом нанесения покрытий является лазерная наплавка, которая имеет ряд преимуществ и недостатков. Одним из недостатков лазерной наплавки является жесткое требование к порошкам, а именно, их фракционный состав и форма частиц, что делает данные порошки весьма дорогостоящими.

НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей» в настоящее время проводит исследовательские работы, направленные на изучение особенностей формирования интерметаллидных покрытий за счет интегрированного способа — холодного газодинамического напыления (ХГДН) и лазерной обработки. Использование технологии ХГДН, позволяет получать покрытия при отсутствии термического воздействия на напыляемый порошок и на подложку с контролируемым «шихтовым» химическим составом, а окончательное формирование покрытия производить за счет лазерной обработки. Варьирование такими параметрами как концентрация исходных порошковых компонентов в составе покрытия и мощность, вкладываемая в лазерный импульс, позволяет получать покрытия с управляемым химическим и фазовым составом.

**********

## THE CREATION OF INTERMETALLIC COATINGS WITH USE HETEROPHASE TRANSFER TECHNOLOGY AND LASER PROCESSING

**Gerashchenkov D.A., Makarov A.M., Gerashchenkova E.Yu.**
*NRC "Kurchatov Institute" - CRISM "Prometey", Saint-Petersburg, Russia. npk3@crism.ru*

At present, the scientific and practical interest in intermetallic compounds is quite high. One of the principal differences between intermetallic compounds and metals forming them is their high strength at high temperatures. The most popular systems are Ni-Ti, Ni-Al, Ti-Al. Usually, intermetallics are used in increase in the life of the nodes. The most common method of applying them is surfacing at high temperatures.

The most promising and actively introducing method of coating is laser surfacing, which has a number of advantages and disadvantages. One of the drawbacks of laser surfacing is the rigid requirement for powders, namely, their fractional composition and particle shape, which makes these powders very expensive.

NRC "Kurchatov Institute" - CRISM "Prometey" currently conducts research aimed at studying the features of the formation of intermetallic coatings due to the integrated method - cold gas-dynamic spraying (Cold Spray) and laser processing. The use of the Cold Spray technology allows obtaining coatings in the absence of thermal impact on the dusted powder and on the substrate with a controlled "charge" chemical composition, and the final formation of the coating is carried out by laser treatment. Varying by such parameters as the concentration of the original powder components in the coating composition and the power deposited in the laser pulse allows obtaining coatings with controlled chemical and phase composition.

**********

**ВЛИЯНИЕ ОБОЛОЧКИ НА СТРУКТУРУ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОПОРОШКОВ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА ТИПА «ЯДРО-ОБОЛОЧКА»**

**Гребенников И.С.[1], Зайцева М.П.[2],**
**Мурадова А.Г.[2], Савченко А.Г.[1], Юртов Е.В.[2]**
*[1] НИТУ «МИСиС», Москва, Россия*
*[2]РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*
da_prorabinho@mail.ru

INFLUENCE SHELL ON STRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES NANOPOWDERS OF IRON OXIDES OF THE TYPE «CORE-SHELL»

Востребованность исследования нанопорошков на основе оксидов железа с каждым годом повышается, благодаря их химической стабильности (менее чувствителен к окислению чем магнитные металлы – кобальт, железо, никель) и оптимальным магнитным свойствам (высокая коэрцитивная сила, высокая намагниченность насыщения), что открывает новые возможности для их потенциального использования в различных технологических сферах, в том числе биомедицинских приложениях. Применение магнитных нанопорошков оксидов железа сдерживается их склонностью к агрегации за счет анизотропного дипольного притяжения и, как следствие, деградации их физических свойств, определяющих конкретную область внедрения.

Одним из наиболее эффективных решений данной проблемы является покрытие нанопорошков на основе оксидов железа защитным инертным материалом. Принимая во внимание низкую стоимость и широкую доступность, в качестве инертного покрытия используют диоксид кремния, $NH_2$-группы, обеспечивающие коллоидную стабильность магнитных нанопорошоков, повышенную химическую стойкость и сохранность их магнитных свойств, а также снижение токсичности.

В этой связи целью данной работы являлось изучение фазово-структурных характеристик нанопорошков на основе оксидов железа типа «ядро-оболочка» различной дисперсности, покрытых органической и неорганической оболочками.

В качестве «ядра» использовались нанопорошки, представляющие собой нестехиометрическое соединение магнетит-маггемитового ряда [1], различной дисперсности (от 60 до 100 нм), полученные методом старения. Оболочка из диоксида кремния на поверхности нанопорошков получена модифицированным методом Штобера [2], оболочка из $NH_2$-групп – механическом перемешиванием смеси порошка наночастиц с 3-аминопропилтриметоксисиланом в воде. Полученные нанопорошки были исследованы методами просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, рентгеноструктурного и рентгенофлуоресцентного анализа, мессбауэровской спектроскопии.

Отработана методика получения покрытых нанопорошков оксидов железа по типу «ядро-оболочка». По результатам электронно-микроскопических исследований определена морфология и размеры нанопорошков, толщина их покрытия. Рентгенофлуоресцентный анализ подтвердил наличие элементов покрытия в образцах нанопорошков. Из рентгеновских данных определен фазовый состав, включающий фазу нестехиометрический магнетит (структурный тип шпинели) и аморфную фазу, относящуюся к оболочке. Результаты анализа мессбауэровских и рентгеновских дифракционных спектров позволили заключить также, что наночастицы (ядро) представляют собой суперпозицию объёмной и поверхностной «фаз» нестехиометрического магнетита. Установлена корреляция магнитных и фазово-структурных характеристик исследованных наночастиц до и после нанесения покрытия, обсуждается природа выявленных закономерностей, проводится оценка изменения толщины поверхностной «фазы» в зависимости от среднего размера частиц и рода покрытия (органическое и неорганическое).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. С.В. Салихов, А.Г. Савченко, И.С. Гребенников. Извести РАН. Серия физическая, 2015, 79, 9, 1251-1258.

2. W. Stober, A. Fink, E. Bohn. Department of Radiation Biology and Biophysics, 1968, 26, 1, 62-69.

**********

# ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ ПОРОШКА НА ПРЕДЕЛЬНЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ИНЕРТНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ДОБАВОК ПРИ СВ-СИНТЕЗЕ АЛЮМИНИДОВ НИКЕЛЯ

**Гуляев П.Ю.[1], Долматов А.В.[1], Иордан В.И.[2],Панченко Ю.А.[2]**

[1]*Югорский государственный университет, Ханты-Мансийск, Россия*

[2]*Алтайский государственный университет, Барнаул, Россия*

*p_gulyaev@ugrasu.ru*

LIMIT OF INERT FUNCTIONAL ADMIXTURES DEPENDING ON THE DISPERSION IN THE COMBUSTION SYNTHESIS OF NICKEL ALUMINIDES

The paper describes the experimental dependence of the velocity and temperature of the combustion wave in the Ni-Al system for the proportion of inert additives ranging from 2.5 to 30% with a change in the dispersion from 80 to 220 μm. It is shown that with a high dispersion of the inert additive, a loss of thermal stability of the combustion wave occurs and the limit of inert addition decreases from 22.5 to 17.5%.

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВ-синтез) материалов из смеси прошков исходных продуктов в режиме автоволнового горения практически не имеет конкуренции, когда необходима высокопроизводительная и энергосберегающяя технология получение высокопористых проницаемых материалов для фильтров, горелок, пламегасителей. В исходную экзотермическую смесь реагентов легко ввести порошковые добавки, которые не участвуют в реакции горения, но придают конечным продуктам СВ-синтеза свои специфические функциональные свойства [1] или изменяют структуру и физико-механические свойства конечного продукта [2]. Основной проблемой, при введении функциональных добавок, является определение предельно допустимой массовой доли инерта, при которой возникает потеря тепловой устойчивости волны горения СВ-синтеза.

Для регистрации распространения волны горения использовался оптико-электронный комплекс микропирометрии наносекундного разрешения на базе сверхскоростной телевизионной камеры «ВидеоСпринтNG» (ЗАО НПК Видеоскан, Россия) с фотоумножителем на микроканальной пластине, электронно-оптическим преобразователем и оптическим наносекундным затвором «Nano-Gate» [3]. Методика эксперимента состояла в определении средней скорости $V$ и температуры $T$ фронта горения СВ-синтеза эквимолярной смеси порошков никеля (ПНК-УТ3) и алюминия (ПА-4) с инертной добавкой порошка из конечных продуктов синтеза $Ni_1Al_1$, массовая доля которого Δ изменялась от 0 до 30% с шагом в 2,5%. Выбор добавки обусловлен тем, что одинаковая теплоемкость инерта и продуктов синтеза позволяет оценить эффективность внутреннего теплоотвода при изменении дисперсности добавки в условиях равных массовых долей порошков. Экспериментальные диаграммы $V=f(T)$ состояния волны горения приведены ниже на рис.1- рис.3 для различной дисперсности инерта.

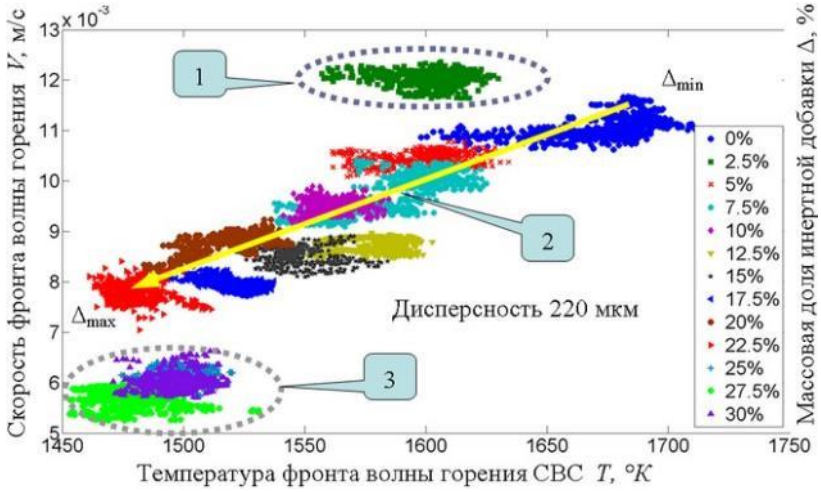



Рис. 1 Диапазон тепловой устойчивости режима горения для крупной дисперсности инерта.

На всех диаграммах тепловой устойчивости СВ-синтеза можно выделить три характерные области: 1 и 3 – известные предельные режимы горения, 2- линейная область «управляемого» СВС.

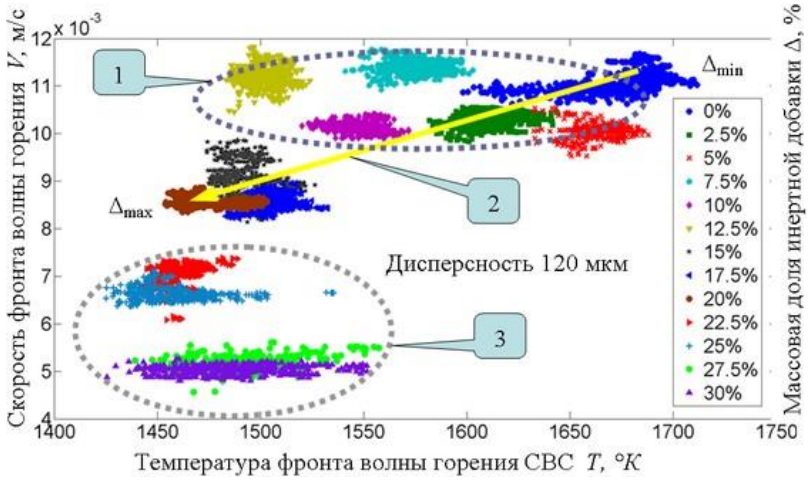



Рис.2. Диапазон тепловой устойчивости режима горения для средней дисперсности инерта.

Уменьшении дисперсности приводит к исчезновению области «управляемого» СВ-синтеза.

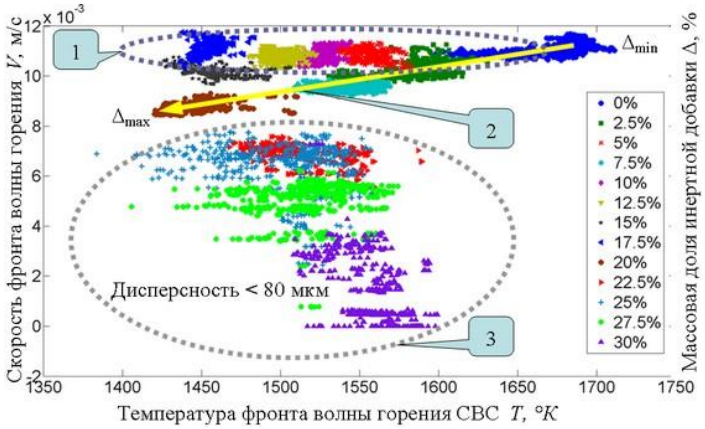



Рис.3. Диапазон тепловой устойчивости режима горения для малой дисперсности инерта.

Увеличение контактной поверхности теплоотвода в инерт приводит в области 3 к появлению гистерезисной зависимости скорости реакции СВ-синтеза от температуры. Авторами показано, что для распознования нестационарных явлений, которые возникают в результате потери тепловой устойчивости волны и разрыва фронта реакции на несколько высокотемпературных очагов, удобно применять методы дифференциальной хроноскопии с последующим Фурье или Trace- анализом [4]. Такой подход позволяет сформулировать задачу анализа термодиффузионной неустойчивости волны горени СВ-синтеза в классическом постановке вопроса о пространственной и временной когерентности волнового фронта.

Выводы:

1. Для процессов твердопламенного горения экспериментально подтвержден критерий Юм-Розери об устойчивости химической реакции при разбавлении до 15%, что соответствует области термостимулированной диффузии 1, где D >α.

2. Впервые на диаграме горения обнаружена стационарная область 2, соответствующая «эстафетному» режиму горения, где D ≈α и скорость горения прямо пропорциональна температуре, а при крупной дисперсности инерта линейно зависит от его массовой доли.

3.Предельное значение инертной добавки ограничивается областью термической неустойчивости 3, где D <α и уменьшается с ростом дисперсности, из-за повышенной теплоотдачи волны горения в холодный инерт.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 18-08-01475, № 18-41-220004 и проекта № 13-01-20/28 ВНШ ЮГУ.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. *Song X.J., Cui H.Z.,·Cao L.L. et al.* //Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2016. V. 26(7). P. 1878.
2. *Gulyaev P.* //International Research Journal. 2013. № 12-1 (19). P. 74.
3. *Boronenko M., Seregin A., Bebiya A. et al.* //Conf. Series: Mater. Sci. Eng. 2015. V. 93(1). 012021.

4. *Gulyaev P., Jordan V.* //CEUR Workshop Proceedings. 2017. V. 1940. P. 37.

**********

**НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И РАЗВИТИЕ ИНОЯЗЫЧНЫХ КОМПЕТЕНЦИЙ У СТУДЕНТОВ И ПРЕПОДАВАТЕЛЕЙ**

**Гурова Г.Г., Резник С.В., Шафикова И.Р.**
*МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия*
*shafikova_inna@mail.ru*

NEW MATERIALS AND DEVELOPING ENGLISH LANGUAGE COMPETENCE IN STUDENTS AND TEACHERS

Galina Gurova, Sergey Reznik, Inna Shafikova

Intensive international research in the field of new materials, in particular composite and nano-modified materials, means that students and teachers in the relevant departments of engineering universities need a high level of professional English-language communicative skills. Another factor is the increased academic mobility, which manifests itself in joint academic and research projects. The academic process at engineering universities must reflect these trends, especially when it concerns teaching of English. Bauman Moscow State Technical University is adapting a multi-level system created by collaboration of two departments: “Rocket and space composite structures” and “English for machine engineering faculties”. This system encompasses undergraduate and postgraduate students, as well as the academic staff of the department.

Активизация научных исследований в области новых материалов, в первую очередь, композиционных и наномодифицированных вызвала потребность в расширении иноязычных компетенций у студентов, аспирантов и преподавателей технических университетов [1-5]. За последние годы стали регулярными и массовыми стажировки преподавателей в зарубежных университетах. Одновременно резко выросло участие студентов, аспирантов и преподавателей в международных конференциях, заметно увеличилось число совместных научных и образовательных проектов. Появились новые формы обучения, такие как «двойная магистратура» и «двойная аспирантура», подразумевающие выполнение исследований в двух университетах разных стран по согласованной общей теме. При этом естественным образом повысилась ценность таких компетенций, как способность выступать с докладом/сообщением, вести беседу и отвечать на вопросы на иностранном языке, владея профессиональной терминологией, умение грамотно переводить с русского на английский и другие иностранные языки.

Такие изменения не могли не отразиться на организации учебного процесса в технических университетах [6-10]. В докладе раскрываются содержание новых форм развития иноязычных компетенций студентов и преподавателей, опробованные в рамках совместной работы кафедр «Ракетно-космические композитные конструкции» и «Английский язык для машиностроительных специальностей» МГТУ им. Н.Э. Баумана. Главное внимание уделено рассмотрению многоуровневой системы, которая охватывает ступени бакалавриата, магистратуры, распространяется на состав преподавателей кафедры, ведущей обучение по направлениям 22.03.01, 22.04.01, 22.06.01 «Материаловедение и технологии материалов» и 24.03.01, 24.04.01, 24.06.01 «Ракетные комплексы и космонавтика». Приведены данные, подтверждающие эффективность предлагаемых подходов, отражающие рост публикационной активности и участия в научных конференциях молодых и зрелых специалистов. Рассмотрена структура и содержание словаря-справочника по ракетно-космическим композитным конструкциям, предназначенного для использования в учебном процессе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Каменская Л.С.// Вестн. Моск. гос. лингв. ун-та. 2013. Пед. науки. Вып. 672. С. 9.
2. Полякова Т.Ю.// Вестн. Моск. гос. лингв. ун-та. 2015. Образование и пед. науки. № 725. С. 64.
3. Базанова Е.М.// Вестн. Моск. гос. лингв. ун-та. Образование и пед. науки. 2014. № 698. С. 62.
4. Сальников Н.Л., Бурухин С.Б. Высшее образование в России. 2008. № 8. С. 3.
5. Татур Ю.Г. // Высшее образование сегодня. 2004. № 3. С. 20.
6. Крупченко А.К., Иноземцева К.М. // Пед. образование и наука. 2017. № 3. С. 46.
7. Иноземцева К.М. // Образование и наука. 2017. Т.19. №6. С.71.
8. Кирсанова Г.В., Лазарев В.А.// Упр. кач-вом инж. образов. Возможности вузов и

потребности промышл. Тез. докл. второй межд. научно-практ. конф. 2016. С. 233.
9. Маргарян Т.Д., Маргарян И.Х. // European Social Science Journal. 2017. №3. С. 256.
10. Маркова М.В. // Гуманитарный вестник. 2014. №3.

**********

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ АМОРФНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ СИСТЕМЫ $AgGe_{x+1}As_{x-1}S_3$

**Игнатова К.И.[1], Мельникова Н.В.[1], Курочка К.В.[1,2], Аликин Д.О.[1], Хейфец О.Л.[1], Слаутин Б.Н.[1]**

*[1]Уральский федеральный университет имени первого президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия*

*[2] Институт физики металлов имени М. Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия*

christinaignatova@gmail.com

ELECTRICAL PROPERTIES OF MULTICOMPONENT AMORPHY MATERIALS FROM THE SYSTEM $AgGe_{x+1}As_{x-1}S_3$

Ignatova K.I., Melnikova N.V., Kurochka K.V., Alikin D.O., Kheifets O.L., Slautin B.N.

This paper presents the results of research of electrical properties of heterogeneous glassy materials $AgGe_{x+1}As_{x-1}S_3$ at x=0.1 ($AgGe_{1.1}As_{0.9}S_3$) and at x=0.5 ($AgGe_{1.5}As_{0.5}S_3$) under AC and DC superimposed electric fields. Qualitatively similar behavior of the impedance characteristics, time dependences of conductivity, resistivity and other characteristics of inhomogeneous materials to comparable parameters for glass materials with a homogeneous structure have been established. However, the application of percolation theory and fractal model is required in order to describe ion electric transfer in inhomogeneous materials. The proportion of ionic components of the conductivity in these material is not less than 99.9%.

Аморфные материалы системы $AgGe_{x+1}As_{x-1}S_3$ обладают ионным переносом и имеют высокий потенциал практических приложений [1-3]. Применение моделей, справедливых для однородной среды, позволило провести оценку динамики ионов в них [4]. На однородных стеклах системы $AgGe_{x+1}As_{x-1}S_3$ возможно получать фрактальные структуры, благодаря чему данные материалы могут приобрести ряд необычных свойств, в частности, они могут быть использованы для литографии. Неоднородные материалы из системы $AgGe_{x+1}As_{x-1}S_3$ (x <0.3) менее изучены.

Настоящая работа посвящена изучению электрических свойств неоднородных ($AgGe_{1.1}As_{0.9}S_3$) и однородных ($AgGe_{1.5}As_{0.5}S_3$) стеклообразных материалов в условиях внешнего переменного и постоянного электрических полей и предложению модели для описания процессов ионного переноса в них.

Синтез и аттестация материалов подробно описаны в работах [5, 6]. Электрические свойства исследовали с помощью импедансометра Solartron 1260 A и системы ModuLab Materials Test System, позволяющей проводить измерения в интервале частот от 10 мкГц до 1 МГц, а также на постоянном токе. Для измерений использовали ячейки с разными электродами - обратимыми по ионам серебра и блокирующими ионный компонент проводимости.

В ходе проведенных исследований электрических свойств установлено, что характеристики импеданса, временные зависимости удельного электросопротивления и удельной электропроводности неоднородных материалов качественно похожи на поведение соответствующих параметров для стеклообразных материалов с однородной структурой, но для описания ионного электропереноса в неоднородных материалах необходимо применение теории перколяции и фрактальной модели. В дополнение, была оценена доля ионной составляющей проводимости, которая составила не менее 99.9% как в случае с однородным материалом $AgGe_{1.5}As_{0.5}S_3$, так и в случае неоднородного материала $AgGe_{1.1}As_{0.9}S_3$.

*Исследования выполнены при финансовой поддержке грантов РФФИ № 16-02-00857 и № 16-02-01137.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. K.V Kurochka., N.V. Melnikova. Solid State Ionics, 2017, 300, 53-59.
2. Н.В. Мельникова и др. Пат. 2614738 РФ, 29.03.2017, 10
3. Н.В. Мельникова и др. Пат. 2614942 РФ, 31.03.2017, 10

4. Н.В. Мельникова, В.В. Абрамова. Труды симпозиума ОМА 20. Ростов н/Д, Фонд науки и образования, 2017, 1, 20, 165-168
5. O.L. Kheifets, E.F. Shakirov , N.V. Melnikova, A.L. Filippov, L.L. Nugaeva. Semiconductors, 2012, 46, 943-947.
6. N.V. Melnikova, K.V. Kurochka, O.L. Kheifets, N.I. Kadyrova., Ya.Yu.Volkova. B Russ. Acad. Sci. Physics, 2015, 79, 719–722.

**********

## КОМПЬЮТЕРНОЕ ПРОЕКТИРОВАНИЕ И ПРЕДСКАЗАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ТЕРМОБАРЬЕРНЫХ ДВУХСЛОЙНЫХ ПОКРЫТИЙ NiAl-YSZ

**Иордан В.И.[1], Бледнов В.А.[2]**
[1]*Алтайский государственный университет, Барнаул, Россия*
[2]*Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН, Новосибирск, Россия*
*jordan@phys.asu.ru*

COMPUTER-AIDED DESIGN AND PREDICTION OF THE FUNCTIONAL PROPERTIES OF THERMAL BARRIER TWO-LAYERED COATINGS NiAl-YSZ

Abstract. The results of computational experiments on the computer design of two-layer TBCs and prediction of their functional properties (porosity, roughness, adhesion strength, thin sections) depending on the "key physical parameters" of the sprayed particles (temperature, velocity, size) are obtained.

Для нанесения термобарьерных покрытий (ТБП), например, на лопатки газотурбинных двигателей широко используется плазменное напыление. Обычно ТБП представляет собой двухслойное покрытие. В качестве первого слоя ТБП используют плотный подслой металлического сплава, например NiCrAlY или NiCoCrAlY толщиной ~ 100-150 мкм, а в качестве внешнего второго слоя используют низкотеплопроводный пористый слой (пористость ~ 10-15 %) из 7%$Y_2O_3$–$ZrO_2$ (YSZ) толщиной ~ 300-400 мкм.

Учитывая существенные различия в функциональном назначении подслоя и внешнего слоя, а также различие в свойствах используемых при этом порошковых материалов, формирование ТБП осуществляется в два этапа. На первом этапе для напыления первого слоя (связующего с подложкой подслоя металлического сплава) применяются высокоскоростные методы (плазменное напыление в динамическом вакууме – LPPS, сверхзвуковое газопламенное напыление – HVOF, детонационное напыление D-gun spraying) и порошки типа NiCrAlY или NiCoCrAlY с размером частиц в диапазоне 10-40 мкм. На втором этапе для напыления внешнего слоя, как правило, используется атмосферное плазменное напыление (англ., APS) и порошки YSZ с размером частиц в диапазоне 40-100 мкм.

К настоящему времени накоплен значительный объем экспериментальных данных по функциональным свойствам ТБП [1], однако эти данные недостаточно систематизированы и по этой причине отсутствует целостное представление о взаимосвязи между условиями напыления и свойствами получаемых покрытий. В этой связи, в работе [2] изложены основы вычислительной технологии, включающей в себя программный комплекс, для моделирования слоистой структуры газотермических покрытий и их функциональных характеристик, использование которой, по мнению авторов, будет способствовать более целенаправленному проектированию двухслойных покрытий, в первую очередь, термобарьерных покрытий.

В состав программного комплекса входят следующие функционального назначения подсистемы: основные подсистемы «СПЛЭТ» и «ПОКРЫТИЕ», а также подсистемы «Меню», «База справочных данных», «Визуализация» и «Расчет функциональных характеристик покрытия».

Подсистема «СПЛЭТ» с использованием подсистемы «База данных» позволяет рассчитать геометрические характеристики сплэтов – растекшихся и затвердевших на напыляемой поверхности в результате соударения с ней частиц (капель) расплава при заданном наборе значений «ключевых физических параметров (КФП)» (температура, скорость и диаметр частиц, температура подложки и т.д.). Кроме того, подсистема «СПЛЭТ» позволяет определять границы диапазонов значений КФП, при которых «модельная» форма сплэтов остается цельной (неразрывной) – это является важным аспектом для настройки технологического режима напыления покрытий, образующихся при закреплении сплэтов на напыляемой поверхности [2-6].

В основу расчета характеристик сплэта положены экспериментально апробированные

теоретические автомодельные решения для процесса формирования одного сплэта, требующего расчета трехмерной нестационарной краевой задачи со свободной границей для уравнений Навье-Стокса совместно с уравнениями сопряженного конвективно-кондуктивного теплообмена и фазовых превращений в растекающейся частице, а в ряде случаев – и в подложке [3, 4]. Автомодельные решения формирования одного сплэта выведены для модельной морфологии в виде цилиндрического сплэта (тонкого диска), которая является хорошим приближением для металлических сплэтов и используется многими авторами. Для керамических и металлокерамических сплэтов морфология цилиндра менее пригодна, и поэтому в работе [5] представлена и обоснована модель «сглаженного» сплэта, изображенная ниже на рисунке.

Подсистема «ПОКРЫТИЕ» опирается на *алгоритм последовательной стохастической укладки сплэтов* (метод Монте-Карло) при напылении на поверхность с изменяемой топологией и на этой основе производит моделирование процесса формирования слоистой структуры плазменных покрытий, напыляемых из порошков и обладающих заранее заданными свойствами.

Подсистема «Расчет функциональных характеристик покрытия» позволяет рассчитывать пористость всего покрытия, шероховатость поверхности покрытия, адгезионную прочность сцепления покрытия с подложкой, строить изображения «шлифов» в различных сечениях объема покрытия.

В работе [6] для двух модельных морфологий сплэта (цилиндра и сглаженного сплэта) приведено сравнение результатов вычислительных экспериментов в отношении функциональных характеристик керамических покрытий из порошка корунда (α-фазы $Al_2O_3$), получаемых в процессе их моделирования в двух режимах напыления: плазменным напылением (APS) и сверхзвуковой струей продуктов сгорания (HVOF, D-Gun Spraying).

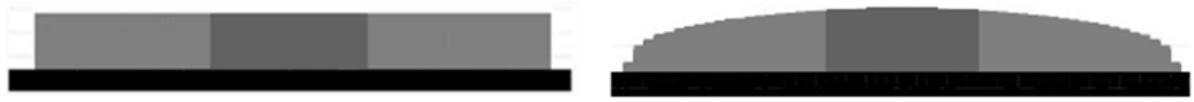


Рис. Сечения модельных сплэтов (подложка – черный цвет, ядро сплэта – темно-серый фон, периферийная кольцевая часть сплэта – светло-серый фон): (a) – цилиндр; (b) – сглаженный сплэт

В предлагаемом докладе приведены результаты стохастического моделирования формирования слоистой структуры и функциональных свойств двухслойных термобарьерных покрытий (пористость, шероховатость, адгезионная прочность сцепления металлического подслоя NiAl с подложкой из никелевого суперсплава Inc601-2, шлифы покрытий) для условий формирования подслоя NiAl и внешнего слоя YSZ, отвечающих, соответственно, плазменному напылению в динамическом вакууме и атмосферному плазменному напылению. Проводится сравнение функциональных свойств термобарьерных покрытий для двух модельных морфологий сплэтов (приближения цилиндрического и сглаженного сплэтов) при их стохастической укладке на поверхность основы при варьировании КФП частиц в широких диапазонах их значений. Семейство полученных в вычислительных экспериментах зависимостей функциональных свойств двухслойных термобарьерных покрытий от КФП частиц показало адекватную согласованность модельной морфологии сглаженного сплэта с экспериментальными данными, и, напротив, модельная морфология сплэта в виде цилиндра в случаях напыления металлокерамических [2] и керамических покрытий [6] проверку на адекватность «не выдерживает» (дает явное завышение значений пористости таких покрытий).

Полученные результаты вычислительных экспериментов по компьютерному проектированию двухслойных ТБП и предсказанию их функциональных свойств способствуют решению задачи установления взаимосвязи между условиями напыления и свойствами получаемых покрытий.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-41-220004).*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. *Fauchais P.L., Heberlein J.V.R., Boulos M.I.* Thermal Spray Fundamentals. From Powder to Part. New York: Springer Science+Business Media, 2014. 1565 p.
2. *Solonenko O.P., Jordan V.I., Blednov V.A.* // Advances in Materials Science and Engineering. 2015. ArticleID 396427.
3. *Солоненко О.П., Смирнов А.В.* // Доклады РАН. 1998. Т. 363. № 1, С. 46.
4. *Solonenko O.P.* // J. of Physical Mesomechanics. 2001. V. 4. № 6. P. 45.

5. *Иордан В.И., Солоненко О.П., Бледнов В.А.* // Избранные труды международной конференции «Ломоносовские чтения на Алтае: фундаментальные проблемы науки и образования». Барнаул: Алт. гос. ун-т, 2017. Часть 1. С. 81.

6. *Jordan V.I., Solonenko O.P., Blednov V.A.* // IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series. 2017. V. 857. Article ID 012015. doi: 10.1088/1742-6596/857/1/012015

**********

## ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ И РАСПРОСТРАНЕНИЯ ВОЛНЫ ГОРЕНИЯ СВС В НАНОРАЗМЕРНЫХ СЛОИСТЫХ СИСТЕМАХ Ni-Al С ПОМОЩЬЮ МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

**Иордан В.И., Шмаков И.А.**

*Алтайский государственный университет, Барнаул, Россия*

*jordan@phys.asu.ru*

THE STUDY OF MICROSTRUCTURE AND PROPAGATION OF THE COMBUSTION WAVE OF SHS IN NANO-DIMENSIONAL MULTILAYER SYSTEMS OF Ni-Al WITH USING MOLECULAR-DYNAMIC SIMULATION

Abstract. As the results of computational experiments for two varieties of the EAM potential, a family of temperature profiles along the layers of the structure at successive instants of time (up to tens of ns) and the corresponding set of sections are given, as well as tables with the number and percentage content of different types of unit cells (fcc, bcc, etc.) at the same time.

Метод «самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС)» применяется как один из эффективных методов получения современных функциональных материалов с заданными свойствами. В процессе СВ-синтеза в тонком слое взаимодействующих реагентов прессованного образца под воздействием теплового импульса происходит экзотермическая реакции горения, которая самопроизвольно распространяется по образцу путем теплопередачи от слоя к слою. Разнообразие микро-, мезо- и макроструктур продуктов СВС во многом зависит от исходной структуры упаковки частиц реагирующей смеси и других параметров реакции (дисперсности реагентов, их начального соотношения, начальной температуры и пористости смеси, степени разбавления, тепловых потерь и других факторов). На устойчивость движения фронта волны горения оказывает влияние неоднородное распределение исходных реагентов в структуре порошковой смеси, поэтому квазипериодически изменяется температура, скорость и направление распространения волны горения. Так называемая проблема «дискретности СВС» определяется наличием в структуре волны «микроочагов» горения, поэтому актуальной задачей является анализ микрогетерогенной структуры волны горения, которая чаще всего решается экспериментальными методами. Для исследования эволюции дискретного распада тепловой структуры волны СВС и кинетики горения в локально неустойчивых режимах микрогетерогенного горения необходимо уточнение физико-химических и математических модельных представлений о процессе СВ-синтеза, что играет важную роль для оптимизации технологических режимов СВ-синтеза материалов с заданными функциональными и эксплуатационными свойствами.

В докладе рассмотрены некоторые модельные представления о режиме микрогетерогенного горения при СВ-синтезе алюминидов никеля в модельных «слоистых» структурах бинарной атомной системы Ni-Al (рисунок 1).

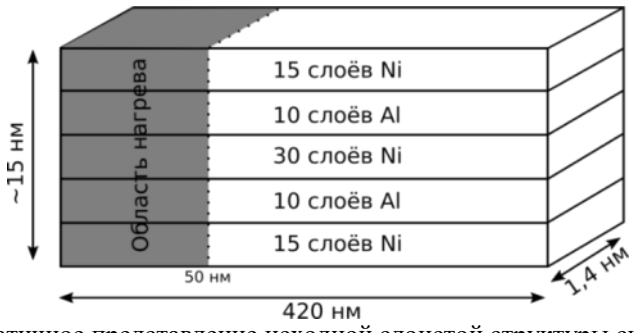



Рис. 1. Схематичное представление исходной слоистой структуры системы Ni-Al

Исследование режима микрогетерогенного горения в модельных «слоистых» структурах системы

Ni-Al производилось методом молекулярно-динамического моделирования (МДМ) в программном пакете LAMMPS с использованием его возможности применения параллельных вычислений [1].

Исходная атомная структура создавалась в виде пакета чередующихся «крупных» слоев, каждый из которых состоит из нескольких атомных слоев (атомных плоскостей), образующих кристаллическую структуру (решетку) из элементарных кристаллических ячеек типа ГЦК (англ., fcc) с параметрами: для Ni параметр $a$=0.3524 нм, $a$=0.405 нм для Al [2, 3]. При этом в созданной атомной структуре отношение числа атомов равно $N_{Ni}/N_{Al}$=3.94, т.е. доля атомов Ni равна $n$=0.7975 (79.75%) и близка к стехиометрии интерметаллической фазы $Ni_3Al$. Начальная температура образца была равна 600 К и «релаксация» всей структуры длилась 0.4 нс с фиксированными термодинамическими параметрами: число атомов $N$=717410, внешнее давление $P$=1 Бар и температура $T$=600 К (NPT-ансамбль). На этом этапе моделирования устанавливались по всем 3-м измерениям периодические граничные условия. Периодические граничные условия сохранялись для всего образца и на следующем этапе, на котором в течении 0.1 нс осуществлялся прогрев структуры от 600 до 1200 К в начальной области образца (50x1.4x15 нм) в условиях NVT-ансамбля, где V – объем области нагрева. В течении этого же промежутка времени для системы атомов в оставшейся области образца с размерами (370x1.4x15 нм) устанавливались условия NVE-ансамбля (E–суммарная энергия атомов). Затем производилось моделирование распространения волны СВ-синтеза с сохранением условий NVE-ансамбля для всего образца: на границы расчетной области вдоль оси X накладывались «свободные» граничные условия, а вдоль осей Y и Z оставались периодические граничные условия.

В вычислительных экспериментах (ВЭ) по моделированию эволюции системы Ni-Al использовались две разновидности потенциала межатомного взаимодействия в модели «погруженного атома» (англ., embedded atom model – EAM), опубликованные в 2002 и 2009 гг. [2, 3].

В качестве результатов ВЭ для двух разновидностей потенциала EAM получены: семейство температурных профилей вдоль слоев структуры в последовательные моменты времени (до десятков нс) и соответствующий им набор шлифов (вертикальных сечений вдоль слоев структуры расположения атомов), а также таблицы с количеством и процентным содержанием различных типов элементарных ячеек (ГЦК, ГПУ, ОЦК и др.) в те же моменты времени. Подобные условия ВЭ для потенциала EAM_2002 соблюдены в работе [4], результаты которой качественным образом совпадают с результатами ВЭ, полученными авторами излагаемых тезисов (подтверждается механизм СВ-синтеза образованием алюминида никеля в режиме диффузионного растворения и кристаллизации из расплава). В более поздней работе [5], использующей потенциал EAM_2009, для стехиометрии $n \geq 0.5$ и начальной температуры релаксации $T \geq 400$ К обосновывается смена прежнего режима СВС на режим «растворения с выпадением осадка в виде твердой фазы» на границах слоистой «мозаичной» структуры (с экспериментальным подтверждением). Мозаичная структура подтвердилась и в ВЭ авторов излагаемых тезисов (рисунок 2 построен с помощью пакета OVITO [6]), но у авторов тезисов на температурных профилях вместо горизонтального «плато» наблюдается наклон аналогичного плато, что, вероятнее всего, для стехиометрии $n$=0.7975 это можно объяснить проявлением локальной неустойчивости движения волны горения.

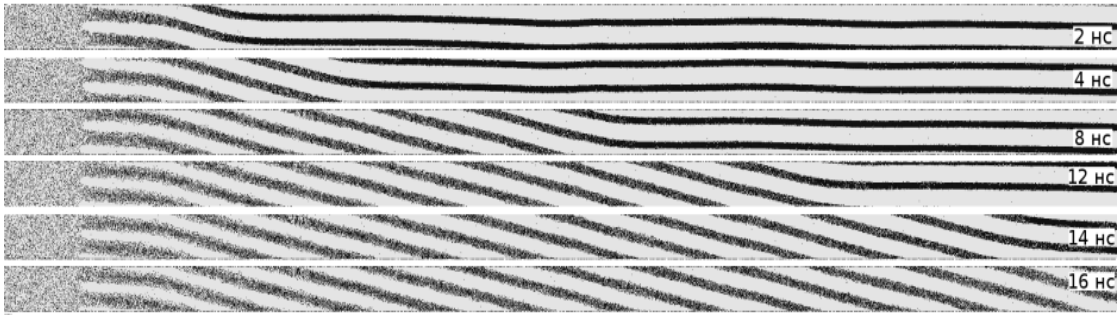



Рис.2. Набор шлифов (сечений) структуры распределения в слоях атомов Ni (светло-серые точки) и Al (темно-серые точки) по образцу в последовательные моменты времени: в начале образца однородная зона (слева) соответствует фазе NiAl (потенциал EAM_2009)

Возможность исследования режима микрогетерогенного горения и на этой основе распознавание локальной неустойчивости движения волны горения позволяет своевременно осуществлять контроль и управление процессом СВС для обеспечения его стабильности и однородности во всем объеме.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 18-41-220004, № 18-08-01475).*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:
1. *Plimpton S.* // J Comp. Phys. 1995. V. 117. P. 1.
2. *Mishin Y., Mehl M.J., Papaconstantopoulos D.A.* // Phys. Rev. B. 2002. V. 65. № 22. P. 224114.
3. *Purja Pun G.P., Mishin Y.* // Philosofical Magazine. 2009. V. 89. № 34-36. P. 3245.
4. *Politano O., Baras F.* // J. Alloys and Compd. 2015. V. 652. P. 25.
5. *Turlo V., Politano O., Baras F.* // J. Alloys and Compd. 2017. V. 708. P. 989.
6. *Stukowski A.* // Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering. 2010. V. 18. P. 015012.

**********

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФАКТОРОВ, ВЫЗЫВАЮЩИХ АНОМАЛЬНЫЙ РОСТ ЗЕРНА КАРБИДА ВОЛЬФРАМА ПРИ СПЕКАНИИ НАНОПОРОШКОВ СИСТЕМЫ WC-CO

**Исаева Н.В., Благовещенский Ю.В., Терентьев А.В., Смирнова В.Б., Чувильдеев В.Н.*, Нохрин А.В.*, Болдин М.С.*, Ланцев Е.А.*, Мурашов А.А.***
*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия*
** Научно-исследовательский физико-технический институт Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского, Нижний-Новгород, Россия*
isaeva@imet.ac.ru

THE FACTORS LEADING TO ABNORMAL GRAIN GROWTH DURING SINTERING OF HARD ALLOY

Развитие методов, используемых для синтезов наноразмерных частиц, в частности нанопорошков карбида вольфрама и кобальта открывают перспективы для значительного повышения механических свойств твердых сплавов на основе карбида вольфрама за счет уменьшения частиц твердой фазы. Однако, производство наноструктурных (размеры зерен <200 нм) твердых сплавов остается нерешенной задачей из-за быстрого роста зерна в процессе спекания. Этот рост можно разделить на непрерывный, или нормальный, в ходе которого происходит увеличение среднего размера зерна за счет перекристаллизации карбидной фазы через жидкую и аномальный, вызванный рядом причин, такими как наличие примесей в порошке, спекание крупных агломератов, имеющихся в шихте, наличие крупных разнородных зерен карбида вольфрама, локальные включения углерода, присутствие значительного количества кислорода и отсутствие равномерного смешения компонентов смеси. Для получения ультрадисперсного или наноструктурного твердого сплава высокого качества необходимо снизить нормальный рост зерна и полностью исключить рост отдельных, аномально крупных зерен, резко снижающих механические свойства сплава.

Эффективным средством предупреждения аномального роста зерна карбида является предварительное твердофазное спекание, а также увеличение скорости нагрева образцов до температуры спекания. Важнейшим средством замедления роста зерна карбида при спекании является введение в сплав карбидов-ингибиторов.

Нанопорошки карбида вольфрама, использованные в работе, были получены в двухстадийном процессе – плазмохимическом восстановительном синтезе триоксида вольфрама и последующем синтезе из ультрадисперсной порошковой шихты системы W-C однофазного карбида вольфрама при температурах около 1000°C. Получение гомогенной композиции нанопорошков карбида с кобальтом является сложной задачей в силу различия размеров частиц порошков. Стандартные порошки кобальта, применяемые в твердосплавной отрасли имеют средний размер 1-2 мкм, а карбида вольфрама от долей до единиц мкм. В нашем случае средний размер частиц карбида вольфрама составляет 40-60 нм. Для получения гомогенных композиций WC-Co (состав с 10% Co по массе) в одном случае были применены высокоэнергетические планетарные мельницы или аттриторы. В другом – осаждение на поверхность наночастиц карбида вольфрама кобальта из раствора соли с последующим восстановлением в водороде. Исходный карбид вольфрама имел $S_{уд}$ = 7,19 м$^2$/г. После введения кобальта удельная поверхность порошков изменилась – у плакированного уменьшилась ($S_{уд}$ =6,12 м$^2$/г), а у размолотого увеличилась ($S_{уд}$ =8,82 м$^2$/г).

Были использованы два варианта компактирования – вакуумное спекание (ВС) и электроимпульсное плазменное спекание (ЭИПС).

Характерной особенностью спекания нанопорошков является трудность достижения плотности максимально близкой к теоретической. При высокоэнергетическом спекании (под давлением) такая

плотность достигается еще в твердой фазе, а для вакуумного спекания требуется проведение процесса при температурах несколько выше, чем у промышленных сплавов.

Начальные стадии спекания сопровождаются рядом физико-химических процессов.

Происходит очистка поверхности частиц от адсорбированного кислорода. Химически связанный кислород начинает взаимодействовать с углеродом карбида. Углерод карбида также восстанавливает окисленный кобальт. При этом происходит общее обеднение материала по углероду. Спекание твердых сплавов начинается при относительно низких температурах и сопровождается рядом последовательных превращений – рост зерна, растворение вольфрама в кобальте, возможное образование промежуточных фаз, образование жидкой эвтектики, рост зерна карбида вольфрама при перекристаллизации.

Некоторый локальный избыток углерода приводит к росту зерен карбида в виде пластин, часто двойников. В нашем исследовании мы зафиксировали образование двойниковых пластин при температуре спекания 1150°C. При определенных условиях спекания, было отмечено, что существенный анизотропный рост зерна WC и большие по площади тонкие тригональные пластины образовывались предпочтительнее, чем равноосные тригональные призмы. Эти пластины могут прослеживаться вплоть до 1150ºC, где они растут с высокими скоростями на стадии, где значительная остаточная пористость все еще преобладает в прессованной заготовке. Эта пористость (свободное пространство) оказывается заранее необходимой для роста таких больших зерен в твердом состоянии, что приводит к образованию пластин размерами до 7 μm.

Сначала, до 1150°C происходит локальное обеднение по углероду за счет реакции с кислородом и образование двойных карбидов. Затем, взаимодействие двойного карбида с углеродом с образование монокарбида и кобальта. В исходном порошке может присутствовать и некоторое количество кубического карбида, который при нагреве превращается в гексагональный, также твердый раствор вольфрама в кобальте $W_3Co_3C$ и двойной карбид, образующиеся при получении композиции с кобальтом. При жидкофазном спекании как ВС, так и ЭИПС в образцах наблюдается аномальный рост зерна карбида вольфрама. Однако, было показано, что форма и размер крупных кристаллов карбида зависит от состава исходных порошков. При низком содержании углерода у кристаллов характерная форма треугольных пластин с близкими соотношениями длины к ширине и высоте. Это характерно как для крупных, так и для мелких кристаллов. При образовании пластин (при большем содержании углерода) их высота существенно меньше других измерений (рис.1).

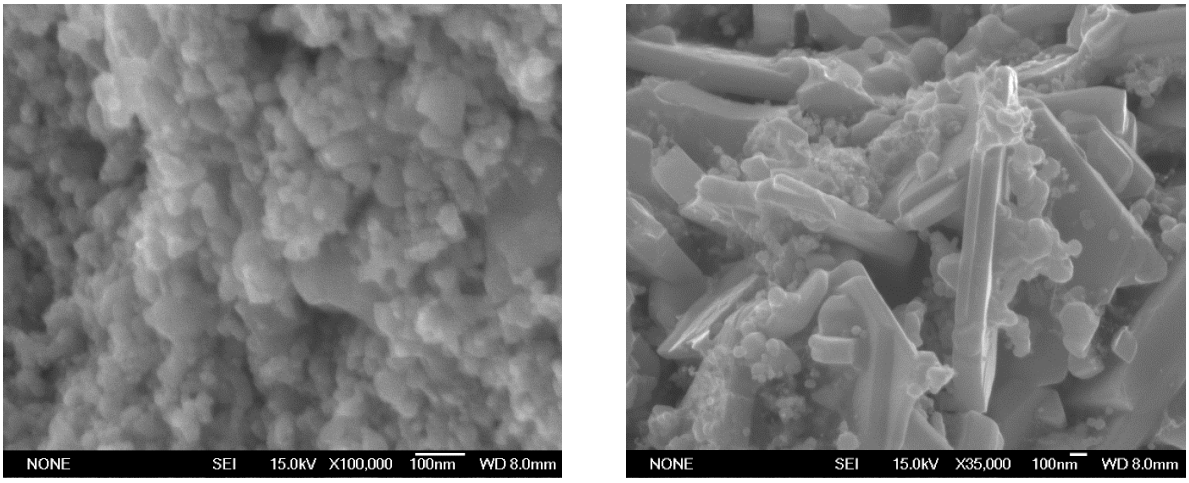



Рис.1. Фото РЭМ образцов спеченных при 850°C (а) и 1150°C (б) в вакууме.

Частицы меньшего размера легко растворяются в связке, благодаря их высокому химическому потенциалу, в то время как частицы большего размера растут за счет диффузионных процессов и перекристаллизации, тем самым уменьшая межфазную поверхность системы в целом.

Исследование влияния ингибиторов на свойства показало, что сплавы без ингибиторов имеют самую высокую плотность, более низкую твердость и более высокую трещиностойкость. Сплавы с таким размером зерна относятся к ультратонким (ультрадисперсным). Сплавы с добавками карбида хрома имеют чрезвычайно высокую микротвердость и самую низкую трещиностойкость. Размер зерен сплава позволяет отнести его к “nearnano” - “близко к” наноструктурным. Третий сплав - с карбидами тантала и ванадия в качестве ингибиторов при очень высоких значениях твердости также имеет мелкозернистую структуру. В другой серии экспериментов с составом WC-10Co-1VC при

твердости $H_{V20}$ равной 17 ГПа трещиностойкость $K_{1C}$, МПа·м$^{1/2}$ превышала 12,5. В этой же серии экспериментов меняя режимы нагрева и спекания были получены образцы с $H_{V20}$ -15,6 ГПа, $K_{1C}$-17,5 МПа·м$^{1/2}$ и $H_{V20}$ -12,3 ГПа, $K_{1C}$-19,4 МПа·м$^{1/2}$.

Таким образом, было показано влияние содержания свободного углерода на аномальный рост зерна карбида в твердом сплаве. Присутствующий в нанопорошках кислород при спекании обедняет материал по углероду при спекании, что сказывается на фазовом составе и росте зерна. Присутствие ингибиторов тормозит рост основной массы зерен карбида вольфрама при жидкофазном спекании, но при этом сохраняется их бимодальное распределение.

*Работа выполнялась по государственному заданию № 007-00129-18-00.*

**********

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ КРЕМНИЯ На Cu ПОДЛОЖКЕ ИЗ РАСПЛАВА KF-KCl-KI-$K_2SiF_6$

**Исаков А.В., Худорожкова А.О., Лаптев М.В., Аписаров А.П., Зайков Ю.П.**

*Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской Академии наук, г. Екатеринбург, Россия*

*ihte_uran@mail.ru*

INVESTIGATINON OF SILICON ELECTROCHEMICAL REDUCTION On Cu SUBSTRATE FROM KF-KCl-KI-$K_2SiF_6$ MELT

Electrochemical behavior of $Si^{4+}$ in KF-KCl-KI-$K_2SiF_6$ melt was investigated by cyclic voltammetry technique at 993 K. It was found, that electroreduction of silicon on a copper substrate proceeds to form an alloy Cu-Si. Electrolysis conditions were selected and coatings were synthesized by electrolysis of KF-KCl-KI-$K_2SiF_6$ melt. Surface of deposits was examined by electron microscopy micro-X-ray spectral analysis. Deposits contained only cooper and silicon. The microhardness of the coatings obtained was 1600 HV.

Кремниевые покрытия и материалы на его основе открывают новые возможности повышения эффективности работы химических источников тока [1]. Перспективным процессом получения кремниевых наноматериалов является электровосстановление в расплавах солей [2-5]. Электролизом расплавов на основе KF-KCl-$K_2SiF_6$ могут быть получены осадки различной структуры и морфологии от тонких пленок - покрытий до наноматериалов в виде волокон [6]. Кремниевые наноматериалы в составе отрицательных электродов литий-ионных химических источников тока (ЛИА) позволяют повысить их емкость по литию и расширить температурный диапазон их эксплуатации. Основным механизмом деградации кремниевых анодов ЛИА является разрушение под действием интеркаляции-деинтеркаляции лития в следствии изменения объема. Кремниевые наноматериалы из-за размерного эффекта лучше противостоят разрушению. Вероятным направлением улучшения структуры анодного материала ЛИА является получение тонкопленочных материалов, в которых способный к взаимодействию компонент находится внутри металлической матрицы. Перспективными материалами могут стать пленки силицидов меди. Однако до сих пор их синтез в расплавах солей исследован не был, отсутствуют данные по механизму катодной реакции восстановления кремния из перспективного расплава KF-KCl-KI-$K_2SiF_6$ на медной подложке.

Исследование катодного процесса проводили на медной подложке методом циклической вольтамперометрии в расплаве KCl-KF (1:2)-KI (75мол.%)-$K_2SiF_6$. Типичные данные представлены на рисунке 1.

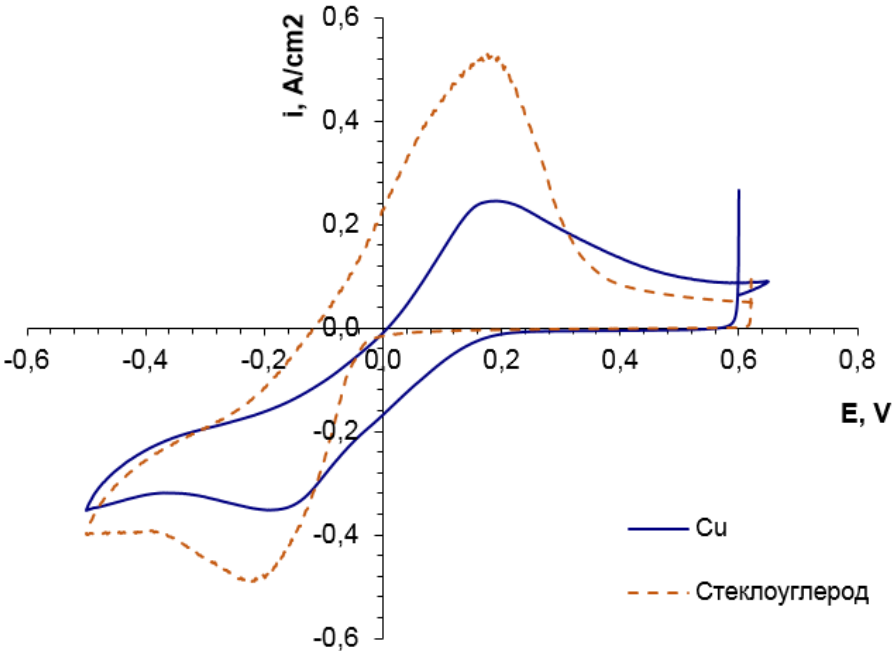



Рис.1 - Типичные данные циклической вольтамперометрии на медной подложке в расплаве KCI-KF(1:2)-KI(75мол.%)-$K_2SiF_6$ относительно кремниевого электрода сравнения при 0,1 В/с.

На данных ЦВАМ в катодной области зарегистрирован пик, отвечающий процессу электровосстановления кремния и соответствующий ему пик анодного растворения. Во всем диапазоне скоростей развертки на кривых наблюдался катодный ток соответствующий началу выделения кремния не менее чем 200 мВ до потенциала Si электрода сравнения. Это объясняется вкладом энергии сплавообразования кремния с медью.

В остальном, общий вид кривых соответствовал выделению кремния на невзаимодействующей подложке. Установлено, что электровосстановление кремния происходит по механизму:

$$Si^{4+} + 4e = Si^0 \quad (1)$$

и сопровождается реакцией сплавообразования:

$$Si + 2Cu = Cu_2Si \quad (2)$$

Электролизом расплава KCI-KF(1:2)-KI(75мол.%)-$K_2SiF_6$ получены электролитические осадки на медной подложке. В гальваностатическом режиме получены равномерные диффузионные покрытия серебристого цвета, содержащие кремний. Данные электронной микроскопии полученных осадков представлены на рисунке 2.

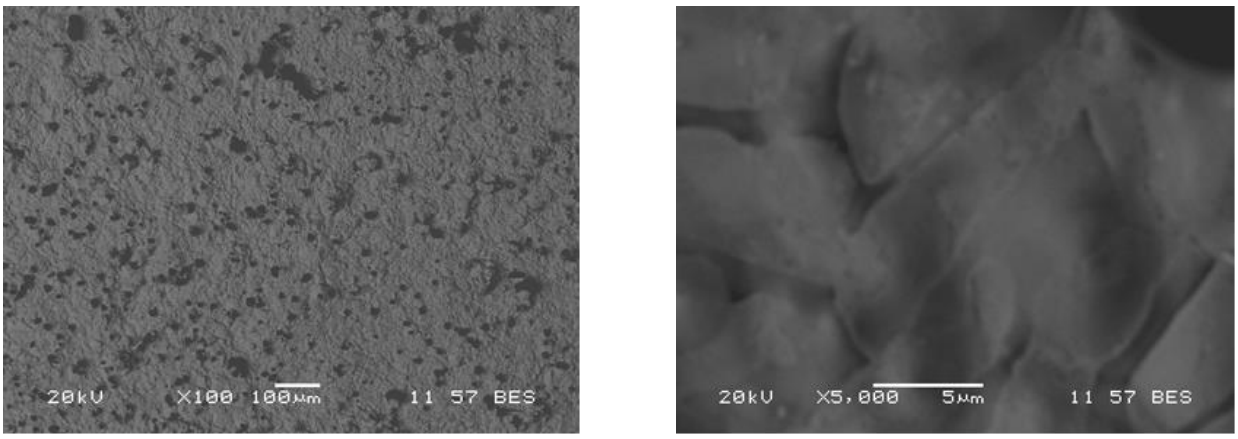



Рис. 2 – Микрофотографии осадков кремния, полученных электролизом расплава KCI-KF(1:2)-KI(75 мол.%)-$K_2SiF_6$ (0,26% моль) при температуре 993 К в течение 15 минут и плотности тока 0,1 А/см$^2$

Методом электронной микроскопии, сопряженной со спектральным микроанализом установлено, что кремний относительно равномерно распределен в составе покрытия. Однако на поверхности имеются кристаллы соединений кремний-медь.

Полученные пленки отличались высокой микротвердостью в 1600 HV. Микротвердость не покрытой подложки составила 44 HV. Повышение микротвердости согласуются с данными по повышению содержания кремния в кремнистых бронзах. Однако поведение полученных материалов в составе анодных полуэлементов ЛИА должно быть исследовано.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (соглашение № 16-13-00061).*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Miles R.W., Zoppi G., Forbes I. Materials today. 2007. 10. № 11. P. 20–27.

2. Xu J., Haarberg G.M. High Temperature Materials and Processes. 2013. 32. P. 97–105.

3. Osen K.S., Martinez A.M., Rolseth S., Gudbrandsen H., Juel M., Haarberg G.M. ECS Trans. 2010. 33. № 7. P. 429–438.

4. S.I. Zhuk, A.V. Isakov, A.P. Apisarov, O.V. Grishenkova, V.A. Isaev, E.G. Vovkotrub, Y.P. Zaykov Journal of The Electrochemical Society, 2017, 164 (8) H5135-H5138

5. Ю.П. Зайков, А.В. Исаков, А.П. Аписаров, О.В. // Цветные металлы. 2013**.** № 12 с. 58-62

**********

## КАРБОСИЛИКОТЕРМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКСИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ IVБ И VБ ГРУПП

**Истомина Е.И.[1], Истомин П.В.[1], Надуткин А.В.[1], Грасс В.Э.[1], Шелудько С.Р.[2], Оплеснина Е.С.[2], Дмитриева И.С.[2]**

*[1]ФГБУН Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия*

*[2]ФГБОУ ВО "СГУ им. Питирима Сорокина", Сыктывкар, Россия*

*Istomina-ei@yandex.ru*

CARBOSILICOTHERMIC REDUCTIONS OF GROUP IV B AND VB TRANSITION METAL OXIDES

В MAX фазах реализуется уникальная комбинация эксплуатационных характеристик, которая не встречается ни у керамики, ни у металлов. По комплексу свойств MAX фазы лучше других материалов подходят для работы в условиях комбинированного действия высоких температур, агрессивных сред, ударных механических и термических воздействий. Этим обусловлена их техническая привлекательность. Однако, несмотря на очевидный инновационный потенциал и солидную научную проработку проблемы, внедрение MAX фаз в сферу практического использования происходит медленно. Основным фактором, сдерживающим их промышленное освоение, является высокая стоимость и сложность получения по сравнению с материалами-конкурентами. В связи с этим особую актуальность приобретают исследования, направленные на разработку альтернативных подходов к синтезу MAX фаз с целью упрощения и удешевления стоимости производства синтезируемых материалов и улучшения их эксплуатационных характеристик.

Ранее нами 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 [1,2]. Аналогичный подход был распространен нами для синтеза некоторых других кремнийсодержащих MAX фаз, которые трудно или невозможно получить традиционным методам твердофазного синтеза.

В данной работе представлены экспериментальные результаты, касающиеся карбосиликотермического восстановления оксидов $ZrO_2$, $Nb_2O_5$, $V_2O_5$ и $TiO_2$. Синтез проводили при 1600°C в трёхсекционном реакторе, составленном из стеклоуглеродных тиглей, соединённых между собой газопроводящими каналами (рис.1). Продолжительность изотермической выдержки варьировалась от 60 до 360 мин.

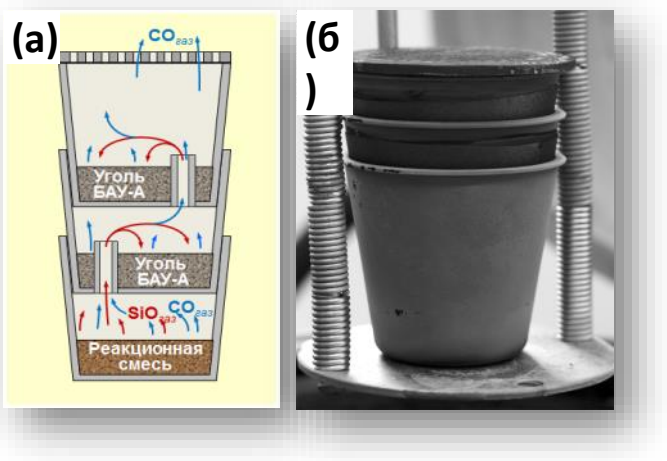



Рис.1. Трёхсекционный реактор для синтеза MAX фаз: а – схема; б – фото.

Было обнаружено, что при восстановлении $ZrO_2$ образуются ZrC и ZrSi; 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 $(Zr,Ti)_3SiC_2$, $(Zr,Ti)_4SiC_3$, $(Nb,Ti)_3SiC_2$, $(V,Ti)_3SiC_2$.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-08-01460.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Е.И. Истомина, П.В. Истомин, А.В. Надуткин. Неорганические материалы, 2016, 52, 2, 166-172.

2. P.V. Istomin, E.I. Istomina, A.V. Nadutkin, V.E. Grass, M.Y. Presniakov. Inorganic chemistry, 2016, 55, 21, 11050–11056.

**********

## ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ ПОРОШКОВ И ПЛЕНОК ДИОКСИДА ВАНАДИЯ ИЗ РАСТВОРОВ КАРБОКСИЛАТОВ ВАНАДИЯ(IV)

**Иванов А.В.[1], Макаревич О.Н.[2], Бойцова О.В.[2,3], Макаревич А. М.[2]**

*[1] Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах, Москва, Россия*

*[2] Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия*

*[3]Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова, Москва, Россия*

*ivanov_alexey13@mail.ru*

HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF VANADIUM DIOXIDE POWDERS AND FILMS FROM SOLUTIONS OF VANADIUM(IV) CARBOXYLATES

Ivanov A.V., Makarevich O.N., Boytsova O.V., Makarevich A.M.

Vanadium dioxide ($VO_2$) has a semiconductor-metal transition at 68°C with a sharp change in the resistivity. This unique property could be used in sensors, memory devices and so on. The goal of this scientific research is to synthesize vanadium dioxide by hydrothermal method. Hydrothermal method provides numerous advantages by offering several variable preparation parameters: time, temperature, pH, concentration, pressure, precursor composition, etc. The obtained $VO_2$ powders and films on r-sapphire substrates were characterized by X-ray powder diffraction, scanning electron microscopy, and Raman spectroscopy. High resistivity transition characteristics were achieved for vanadium dioxide films: the resistance change in temperature range 30-80°C was 4 orders of magnitude with the width of the hysteresis loop of 5°C.

Диоксид ванадия ($VO_2$) при температуре 68°C демонстрирует переход полупроводник-металл, сопровождающийся резким изменением удельного сопротивления и коэффициента пропускания в ИК, ТГц и СВЧ диапазонах. Электрический переход сопровождается фазовым превращением первого рода с изменением кристаллической структуры из моноклинной ($M_1$) в тетрагональную (R) [1].

Уникальные свойства диоксида ванадия позволяют использовать его для создания электронных и оптических переключателей, полевых транзисторов, электронных осцилляторов, термических датчиков, визуализаторов ИК излучения и пр.

Для практического применения диоксид ванадия необходимо синтезировать в виде тонких пленок, известные методы получения которых требуют создания технически сложных установок, работающих в условиях высокого вакуума. В случае синтеза порошков диоксида ванадия широкое применение приобрели различные варианты гидротермального метода, в котором можно варьировать множество параметров, таких как концентрация, время выдержки, степень заполнения автоклава, температура, давление, pH [2]. Используя данные методики, получают наноструктурированные порошки диоксида ванадия при сравнительно низких температурах и давлениях при помощи легко доступных, недорогих и нетоксичных прекурсоров. Полученные порошки метастабильной ($VO_2$(B)) фазы обладают хорошей диффузией ионов лития и вскоре могут начать использоваться в качестве катодного материала для литий-ионных батарей [3]. В настоящее время гидротермальный метод находит все большее применение и в синтезе пленочных материалов [4]. Целью данной работы является исследование возможности получения эпитаксиальных пленок диоксида ванадия на монокристаллических подложках методом гидротермального синтеза с использованием в качестве прекурсоров карбоксилатов ванадия.

В работе рассмотрено два подхода к гидротермальному синтезу порошков и пленок диоксида ванадия, основанные на использовании растворов двух различных прекурсоров, полученных путем взаимодействия источника ванадия (V) и органической кислоты. Первый получали смешиванием растворов метаванадата аммония и щавелевой кислоты, второй – смешиванием растворов пентаоксида ванадия и моногидрата лимонной кислоты. Состав твердых продуктов, полученных при концентрировании растворов прекурсоров, исследовали методами РФА, ИК спектроскопии и ТГА.

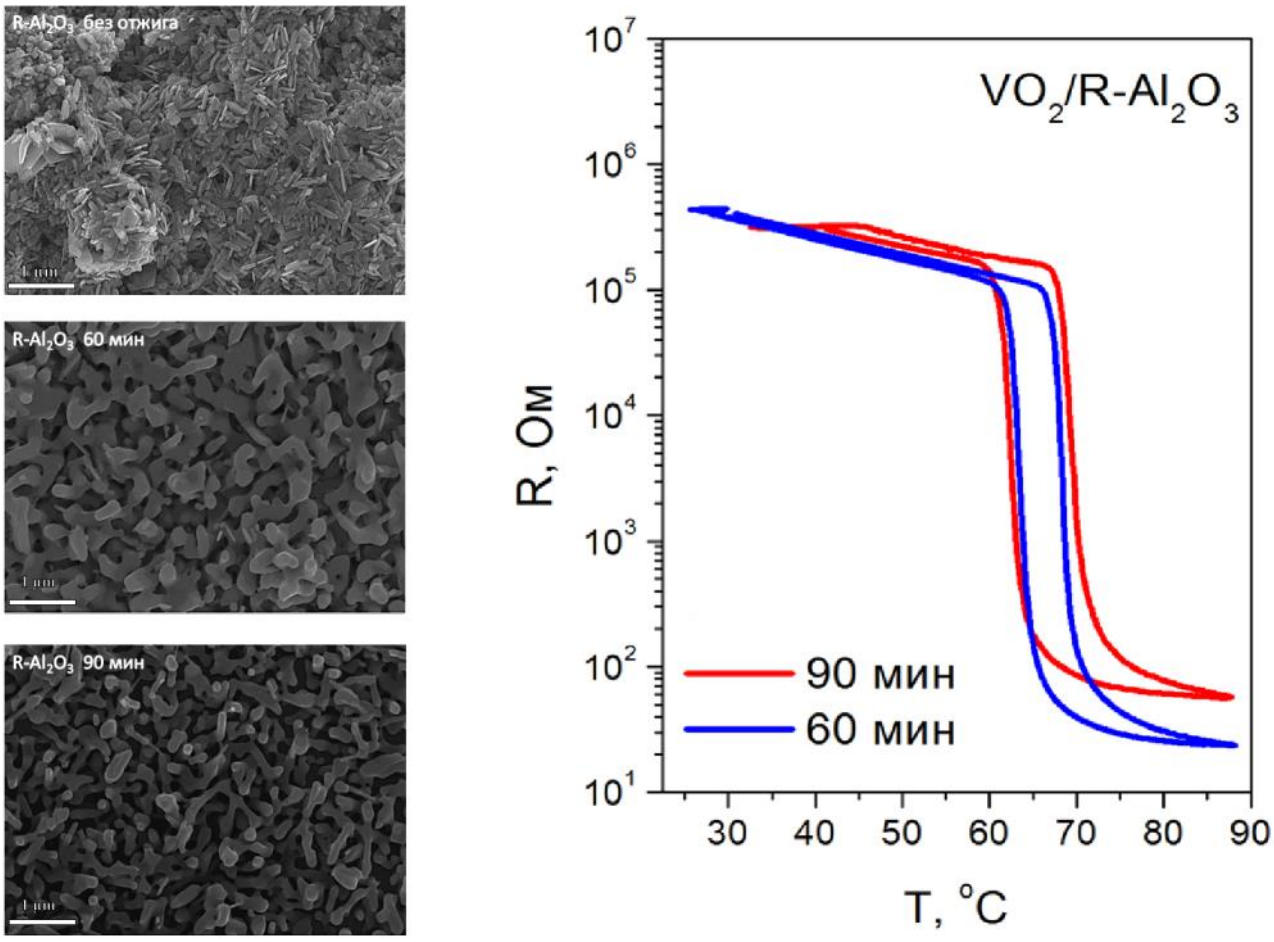



Рис.1 Пленка $VO_2$/r-$Al_2O_3$, полученная гидротермальным методом с последующей термообработкой: микрофотография (слева) и электрические свойства (справа).

Гидротермальный синтез проводили в автоклавах с тефлоновыми вставками объемом 10 мл при

температурах 190 – 220ºС в течение 1 – 8 ч. Полученные продукты исследовали методами РФА, КР-спектроскопии и СЭМ. Для получения пленок на монокристаллических подложках проводили исследование влияния температуры синтеза, времени выдержки и концентрации растворов на кинетику роста пленок. Образцы в дальнейшем подвергались температурному отжигу в инертной атмосфере с целью перевода диоксида ванадия в фазу $M_1$ и улучшения контактов между кристаллитами.

В ходе работы установлено, что варьирование соотношения и состава компонентов в прекурсорной смеси оказывает значительное влияние на фазовый состав продуктов синтеза, при этом можно получить однофазные образцы, содержащие только фазу $VO_2$(B). Впервые получен и исследован прекурсор на основе лимонной кислоты. Экспериментально определены оптимальные длительность и температура отжига пленочных образцов. Разработана методика, позволяющая получать пленочные образцы, демонстрирующие отличные характеристики фазового перехода ПП-металл: изменение удельного сопротивления в интервале 30-80ºС составляет четыре порядка при ширине петли гистерезиса 5ºС.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №18-03-00858 А.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. *Nag J., Haglund R.F.* // J. Phys. Cond. Matt., 2008, V. 20, P. 264016.
2. *Popuri S.R., Miclau M., Artemenko A. et al.* // Inorg. Chem., 2013, V. 52, P. 4780–4785.
3. *Wang Q., Pan J., Li M. et al.* // J. Mater. Scien. Tech., 2015, V. 31, P. 630–633.
4. *Zhang J., Jin H., Chen Z. et al.* // Chem. Mater., 2015, V. 21, P. 7419–7424.

**********

## ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНОГО СОДЕРЖАНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ КОМПОНЕНТ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СУБСТРУКТУРУ НАНОКОМПОЗИТОВ $Co_X(MgF_2)_{1-X}$

**Домашевская Э. П.[1], Ивков С. А.[1]**

[1]*Воронежский государственный университет, физический факультет, Воронеж*

*ftt@phys.vsu..ru*

## MUTUAL INFLUENCE OF THE RELATIVE CONTENT OF THE METALLIC AND DIELECTRIC COMPONENT ON THE PHASE COMPOSITION AND SUBSTRUCTURE OF NANOCOMPOSITES $Co_X (MgF_2)_{1-X}$

Domashevskaya E.P.[1], Ivkov S.A.[1]

XRD and IR studies have shown that the relative content of the metallic and dielectric components determines the substructure and the formation of nanocrystals in $Co_x (MgF_2)_{100-x}$ composites.

Наногранулированные композиты 3d-металл-диэлектрик вызывают интерес благодаря наличию таких свойств, как гигантское магнитосопротивление, аномальный эффект Холла и других.

Исследуемые нами гетерогенные пленочные нанокомпозиты разного состава $Co_x(MgF_2)_{100-x}$, были получены ионно-лучевым распылением составной мишени на ситалловую подложку [1]. Мишень представляла собой металлическую пластину Co с расположенными на её поверхности пластинами диэлектрика $MgF_2$ одинакового размера, но на различном расстоянии друг от друга. Это позволяло напылять нанокомпозиты с разным процентным соотношением металлической и диэлектрической компонент. Исследуемые образцы были исследованы методом рентгеновской дифракции (РД) на дифрактометре ДРОН-4 и ИК-спектроскопии на спектрофотометре Vertex 70, Bruker Optik GMBH.

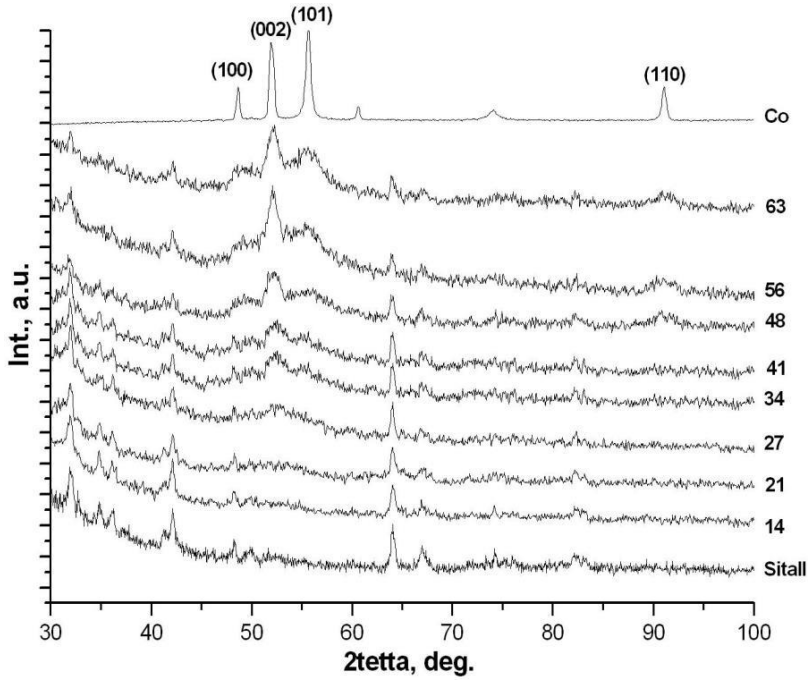



Рис. 1. Дифрактограммы от образцов нанокомпозитов $Co_x(MgF_2)_{100-x}$ разного состава.

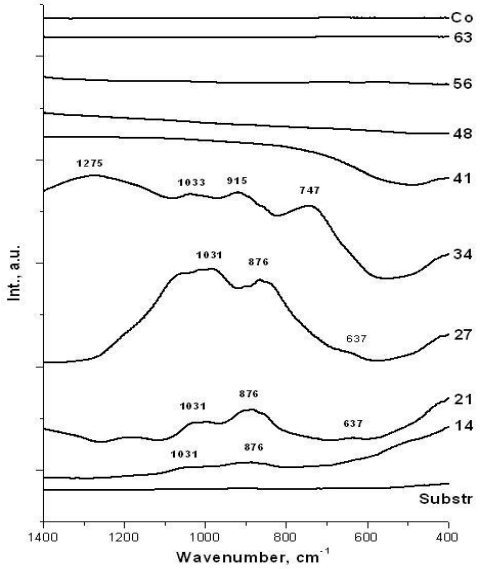



Рис. 2. ИК-спектры нанокомпозитов $Co_x(MgF_2)_{100-x}$ разного состава.

Результаты РД показали, что с увеличением содержании металлической компоненты Co x ≥ 34 в композитах $Co_x(MgF_2)_{100-x}$ формируются нанокристаллы кобальта гексагональной сингонии с преимущественной ориентацией [001]. С повышением содержания диэлектрической компоненты $MgF_2$в композите происходит формирование нанокристаллической фазы фторида (Рис.1а). Дифракционныелинии фторида накладываются на рефлексы от подложки (ситалла). Таким образом, та фаза, относительное содержание которой в составе композита преобладает, образует нанокристаллы, независимо от того, является ли она металлической или диэлектрической. Моды, обнаруженные на ИК-спектрах методом полного внутреннего отражения, сопоставимы с литературными данными ИК-спектров фазы $MgF_2$. С увеличением в композите металлической компоненты Co x ≥ 48 происходит полное отражение излучения от их поверхности (Рис.1б).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. О.В. Стогней, Ю.Е. Калинин, А.В. Ситников. Физика металлов и металловедение, 2006, 91, 21-27.

**********

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СИСТЕМ ОЧИСТКИ ВОЗДУХА

**Кабачков Е. Н.** [1,2], **Вершинин Н.Н.** [1], **Балихин И.Л.** [1,2], **Ефимов О.Н.** [1], **Куркин Е. Н.**[1,2]
[1]*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*
[2]*Научный центр РАН в Черноголовке, Черноголовка, Россия*
*vernik@icp.ac.ru*

## SYNTHESIS AND PROPERTIES OF NANOMATERIAL BASED CATALYST FOR AIR PURIFIERS

N. N. Vershinin[1], I. L. Balikhin[1,2], O. N. Efimov[1], E. N. Kabachkov [1,2] and E. N. Kurkin[1,2]

Catalyst based on nanosized titanium dioxide (5-7 nm) and nanodiamod (5 nm) has been synthesized. The catalyst contains 94 mass% of $TiO_2$, 3 mass% of ND and 3 mass% of Pd. The average size of Pd cluster is 4 nm. The catalyst has been analyzed by TEM, XRD and XPS methods. Kinetics of catalytic and photocatalytic oxidation of CO, ethanol, acetone and formaldehyde has been studied at room temperature and low concentration of impurities in air (< 40 mg/m$^3$). A ratio of reaction rate constants for impurities to the reaction rate for ethanol has been determined. It has been shown that photocatalytic oxidation rate for ethanol is close to oxidation rate for CO. Oxidation rate for CO on the synthesized catalyst is three times higher than that for CO on an ND free catalyst. The catalysts synthesized by us are promising to be used in catalytic and photocatalytic in domestic air purifiers.

Для фотокаталитических устройств очистки воздуха от монооксида углерода (CO) в бытовых и офисных помещениях необходимы каталитические системы, эффективно работающие при комнатной температуре при низких концентрациях CO. Нами найдено, что комбинированные катализаторы на основе наноматериалов (наноалмаз или карбида кремния в комбинации с диоксидом титана, включающие кластеры палладия) эффективны для применения в фотокаталитических системах очистки воздуха [1-3]. При исследовании влияния состава на каталитические свойства катализатора при каталитическом окислении CO найдено увеличение скорости реакции в 3 раза при оптимальном содержании наноалмаза или карбида кремния. Исследовано состояние поверхности кластера палладия методом РФЭС. Синтез катализатора осуществляли по методике, которая описана нами ранее [4,5]. Новые катализаторы обладают высокой каталитической активностью в реакции окисления CO при комнатной температуре. Проведено исследование каталитического и фотокаталитического окисления формальдегида, этилового спирта и ацетона при комнатной температуре. Разработанные катализаторы на основе наноматериалов перспективны для применения в каталитических и фотокаталитических системах очистки воздуха от летучих органических соединений в бытовых помещениях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1 Н.Н. Вершинин, И.Л. Балихин, В.А. Бакаев, В.И. Берестенко, О.Н. Ефимов, Е.Н. Куркин, Е.Н. Кабачков //Известия Академии наук. Серия химическая -2017, № 4, с.648-651.DOI: 10.1007/s11172-017-1786-8

2 Н.Н. Вершинин, В.И. Берестенко, О.Н. Ефимов, Е.Н. Куркин, Е.Н. Кабачков //Химия высоких энергий- 2018, т.52, № 1, с.75-78.DOI: 10.7868/S002311971801012X

3 Н.Н. Вершинин, О.Н. Ефимов, Е.Н. Куркин, Е.Н. Кабачков //Кинетика и катализ- 2018, т.59, №2, с.201- 205.DOI:10.7868/S0453881118020077

4 Катализатор и способ его получения/ Н. Н. Вершинин, О.Н. Ефимов// Патент РФ на изобретение № 2348090 от 27.02.2009.

5 Н. Вершинин, О.Н. Ефимов, В.А. Бакаев, И.И. Коробов// Патент РФ на изобретение № 2411994 от 20.02.2011 г.

**********

## RARE EARTH PEROVSKITES AS PROMISING MATERIALS FOR PASSIVE THERMAL REGULATION

**Kharkhan N. D.**[1,2], **Pilloud D.**[2], **Capon F.**[2], **Barrat S.**[2], **Portha N.**[1]
[1]*Viessmann France SAS, Faulquemont, France*
[2]*Institut Jean Lamour, Nancy, France*
*daria.kharkhan@univ-lorraine.fr*

The aim of the present work is to elaborate and optimize a new generation of thermal solar collectors based on large $LaCoO_3$ coatings. Rare earth perovskite structures such as $LaCoO_3$ are considered as promising materials for advanced energy systems owing to their aptitude to reversibly change electrical, optical and magnetic properties versus temperature due to structural modifications (thermochromism). Such change occurs at a specific temperature called metal-insulator transition temperature ($T_{MI}$) and thus, thermochromic materials are IR transparent (insulator) below $T_{MI}$ and IR reflective (metal) above. Perovskite-type oxide $LaCoO_3$ undergoes successive spin-state transitions as a function of temperature resulting in thermochromic effect and unsharpened transition from these two states is accompanied by a drastic change in emissivity. At the same time $LaCoO_3$ is known for its stability under high temperature and oxidizing conditions. [1-4] That is why this type of system could be attractive for infrared switching applications, and first of all for passive thermal regulation. However, due to structural and chemical complexity of this material, synthesis of $LaCoO_3$ at semi-industrial scale is challenging. For this work, we investigated deposition and annealing conditions and performed structural and optical characterization of the deposited coatings.

The films were synthesized on Al substrates by magnetron co-sputtering of two pure metallic targets (99.95%) using a semi-industrial coating machine especially designed for depositing on A4-size substrates. The films were deposited in metallic and oxidative regimes. In order to obtain the perovskite structure, annealing in air of as-deposited films was performed in the temperature range between 500 and 600°C. The influence of annealing conditions as well as the thickness of annealed films on optical properties was then carefully studied.

The SEM topographical analysis of surfaces shows that dense and homogeneous films were obtained. The annealing conditions leading to crystalline perovskite structures were confirmed using XRD analysis. Independently from thickness, films synthesized in oxidative regime demonstrate SIMS profiles that indicate complete oxidation and perfect homogeneity despite sequential co-sputtering. The evaluation of IR emissivity variations by FTIR and infrared camera clearly shows a strong increase in emissivity for temperatures higher than 200°C and the emissivity variation (Δε) reaches 50%.

REFERENCES :

1. F. Capon et al. « Cation size effect on the thermochromic properties of rare earth cobaltites $RECoO_3$ (RE: La, Nd, Sm) ». In: Journal of Applied Physics 114.11 (2013)

2. AM Durand et al. Magnetism and phase transitions in $LaCoO_3$. In: Journal of Physics: Condensed Matter 25.38 (2013), 382203.

3. V Gnezdilov et al. “Low-temperature mixed spin state of $Co^{3+}$ in $LaCoO_3$ evidenced from Jahn–Teller lattice distortions”. In: Low Temperature Physics 32.2 (2006), 162–168.

4. MA Korotin et al. “Intermediate-spin state and properties of $LaCoO_3$”. In: Physical Review B 54.8 (1996), 5309.

**********

## ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ЛИТЫХ МОЛИБДЕНОВЫХ СПЛАВАХ

**Бурханов Г.С., Ермишкин В.А., Кириллова В.М., Сдобырев В.В., Кулагин В.П., Михайлов Б.П.**

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, г. Москва.*

*valentik@imet.ac.ru*

## THE PHOTOMETRIC ANALYSIS OF DISTRIBUTION OF ALLOYING ELEMENTS IN CAST MOLYBDENUM ALLOYS

The study is relate to the application of photometric analysis of structure images (PHASI) for the investigation of the distribution of alloying elements in cast molybdenum alloyed with (wt %) 4% V, 1% Zr and with 4% V, 1% Y. The cast molybdenum alloys were confirmed to be characterized by the pronounced inhomogeneous distribution of alloying elements owing to the dendrite crystallization under nonequilibrium solidification conditions. PHASI has been developed in IMET RAS. PHASI is more easy-interpreted and precise as compared to another methods.

Известно, что кристаллизация сплавов в реальных условиях всегда неравновесна. Из-за

подавления диффузии в жидкой и твёрдой фазе возникает дендритная ликвация, характерная для сплавов, кристаллизующихся в интервале температур, и вызывающая неоднородное распределение легирующих элементов и примесей по сечению кристаллитов твёрдого раствора и появление в определённых условиях включений эвтектического и перитектического происхождения [1].

При исследовании химического состава в микрообъёмах используют метод измерения микротвёрдости и рентгеновскую теневую микроскопию и это связано с определёнными экспериментальными трудностями. В ИМЕТ РАН разработан метод фотометрического анализа структурных изображений (ФАСИ), который представляет собой программно - аналитический комплекс, основанный на сравнении по дифференциальной схеме эталона, роль которого играет один из легирующих элементов исследуемого сплава, и образца из этого сплава [2]. Методом ФАСИ также можно определить концентрацию легирующих элементов и их распределение на исследуемой поверхности образца. Цель работы – показать возможности метода ФАСИ при исследовании распределения и концентрации легирующих элементов на изображениях микроструктуры различных участков слитков двух молибденовых сплавов.

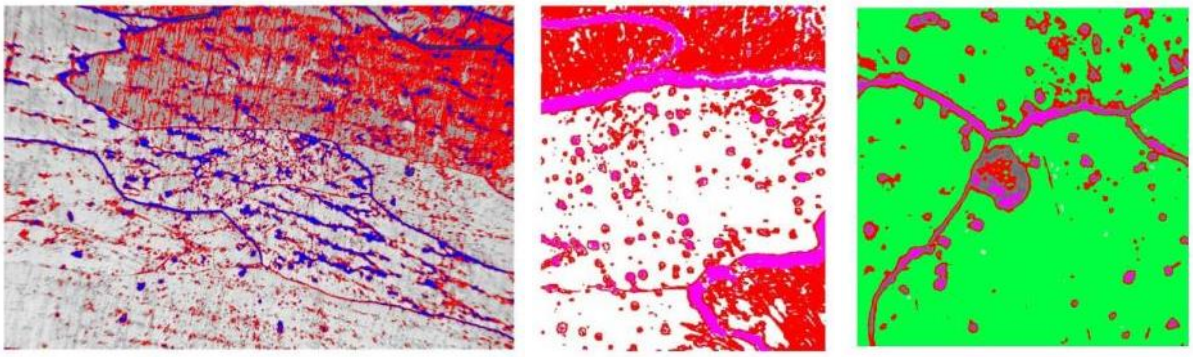
В качестве объекта исследования были выбраны следующие сплавы молибдена в литом состоянии: Mo – 4 мас% V – 1 мас% Zr и Mo – 4 мас% V – 1 мас% Y. Сплавы были приготовлены тройным переплавом в электродуговой печи на медном водоохлаждаемом поду в защитной атмосфере аргона марки ВЧ чистотой 99,98% под давлением 1,5 атм.

Согласно равновесным диаграммам состояния, ванадий и цирконий при указанных концентрациях растворяются в молибдене с образованием при комнатной температуре твёрдого раствора, и микроструктура первого низколегированного сплава должна состоять из зёрен твёрдого раствора ванадия и циркония в молибдене. Второй сплав также должен состоять из зёрен твёрдого раствора ванадия в молибдене, т.к. иттрий не растворяется в молибдене при комнатной температуре, но его добавляют в тугоплавкие металлы и сплавы как раскислитель для улучшения технологической пластичности.

В реальных условиях из-за неравновесных условий кристаллизации в сплавах формируется дендритная и ячеисто-дендритная структура, ответственная за дендритную ликвацию и крайне неравномерное распределение легирующих элементов в сплавах. Кроме того, можно ожидать образования выделений в виде плёнок по границам дендритов или включений. Например, в системе Mo - Zr существует фаза Лавеса $MoZr_2$, которая образуется по перитектической реакции при $1900^0$C и не имеет полиморфных превращений. Период решётки этой фазы изменяется в интервале концентраций 65-70 % Mo, что указывает на существование области гомогенности этой фазы. Если включения $MoZr_2$ не успеют раствориться, то они останутся в сплаве после затвердевания.

Полученные сплавы были проанализированы методом ФАСИ. Для определения местонахождения легирующих элементов в исследуемых сплавах и оценки их концентрации были использованы специально подготовленные эталоны чистых металлов в виде полированных образцов. Спектры яркости отражения видимого света от их поверхностей окрашивали молибден и легирующие элементы в цвета, выбранные для каждого эталона. Эти цвета переносились на изображения структуры исследуемых сплавов, и в них окрашивались места концентрации легирующих элементов.

Ниже показаны окрашенные микроструктуры сплава Mo – 4мас% V - 1мас% Zr (рис.1,а) и Mo - 4 мас% V – 1 мас% Y (рис.1,б и 1,в).



а) б) в)

Рис.1. Микроструктурв сплава Mo – 4мас% V - 1мас% Zr (а) и сплава Mo - 4 мас% V – 1 мас% Y (б и в). Красный – ванадий (V), синий – цирконий (Zr), малиновый – иттрий (Y), зелёный – молибден (Mo - основа сплава), показан только на рис1,в, х600.

Общая площадь участка, окрашенного в цвет, присвоенный определенному элементу, численно равна поверхностной концентрации этого элемента. Погасив отражения от молибдена – матрицы сплава, сканировали только окрашенные участки и таким определяли количество легирующих элементов на исследуемом участке микроструктуры.

Таблица №1. Содержание легирующих элементов матрице (Mo) и выделениях

| Сплав | V | Zr | Y |
|---|---|---|---|
| Mo-4%V-1%Zr | 0,280979 | 0,085599 | - |
| Mo-4%V-1%Y | 0,272324 | | - |
| Mo-4%V-1%Zr(в выделениях) | 0,115405 | 0,085599 | |
| Mo-4%V-0,8%Y (в выделениях) | 0,005 | - | 0,085599 |

Таким образом, на примере молибденовых сплавов, легированных ванадием, цирконием и иттрием, методом ФАСИ удалось обнаружить точное месторасположение каждого легирующего элемента и его количество в матрице (твёрдом растворе легирующих элементов в молибдене) и включениях. Подтвердилось отсутствие иттрия в матрице и присутствие на границах дендритов (скорее всего в виде плёнки) и включениях. Цирконий обнаружен как в выделениях, так и в матрице. Ванадий обнаружен, главным образом, в матрице и значительно в меньшем количестве – во включениях.

ВЫВОД. Метод ФАСИ даёт возможность более наглядно, качественно и количественно установить местонахождение легирующих элементов в сплаве, является более точным и информативным по сравнению с другими методами исследования.

*Работа выполнялась по государственному заданию № 007-00129-18-00*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Савицкий Е.М., Бурханов Г.С., Йенн Г., Хёрц Г. и др. Тугоплавкие металлы и сплавы, Москва, Металлургия, 1986, 351 С.
2. Ермишкин В.А., Лепёшкин Ю.Д., Мурин Д.П., Овчинников И.Н. Способ фотометрической диагностики структурного состояния материалов по данным цифрового кодирования изображения поверхности. ПАТЕНТ № 2387974, 2010. БИ №12

**********

## ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ЦЕНТРЫ ПРОЗРАЧНЫХ МИКРО- И НАНОКЕРАМИК АЛЮМОМАГНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ

**Киряков А. Н.*[1], Зацепин А. Ф.[1], Байтимиров Д. Р.[1], Конев С. Ф.[1], Дьячкова Т. В.[2], Зайнулин Ю. Г.[2] , Тютюнник А. П.[2] Гольева Е. В.[3]**

*[1]Уральский Федеральный Университет, г. Екатеринбург, Россия*
*[2]Институт Химии Твердого Тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия,*
*[3]Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, г.Санкт-Петербург, Россия*
**arseny.kiriakov@urfu.ru*

OPTICALLY ACTIVE CENTERS TRANSPARENT CERAMICS MICRO- AND NANO ALUMINUM-MAGNESIUM SPINEL.

Kiryakov A. N.*[1], Zatsepin A. F.[1], Baytimirov D. R.[1], Konev S. F.[1], D'yachkova T. V.[2], Zaynylin Yu. G.[2], Tyutyunnik A. P.[2], Golyeva E. V.[3]

**Abstract.** Optical density (OD) spectra of micro- and nanoceramics of aluminum-magnesium spinel (MgAl2O4) were obtained for the purpose of studying optically active centers.. The change in OD of nanoceramics after electron irradiation is shown. The EPR spectra of nanoceramics MgAl2O4 contain lines of hyperfine structure (STS), the intensity of which decreases upon irradiation with accelerated electrons and increases with prolonged delay of the sample in the dark. Correlation of the observed EPR band at g = 2.0068 with the data of the OD allows us to conclude that this signal is associated with defects of the anion sublattice.

**Аннотация**. Получены спектры оптического плотности (ОП) микро- и нанокерамик алюмомагниевой шпинели ($MgAl_2O_4$) с целью исследования оптически активных центров. Показано изменение ОП нанокерамики после электронного облучения. Спектры ЭПР нанокерамики $MgAl_2O_4$ содержит линии сверхтонкой структуры (СТС), интенсивность которой падает при облучении ускоренными электронами и увеличивается при длительной выдержке образца в темноте. Корреляция наблюдаемой полосы ЭПР при g=2.0068 с данными ОП позволяет сделать вывод о том, что указанный сигнал связан с дефектами анионной подрешетки.

Прозрачные керамики на основе широкозонных оксидов являются важными функциональными материалами оптоэлектроники и фотоники. В настоящее время активно исследуются прозрачные керамики алюмомагниевой шпинели (АМШ, $MgAl_2O_4$), полученные из нанопорошков. В таких керамиках наблюдается широкое окно пропускания электромагнитного излечения (0.2-5мкм), они обладают высокой теплопроводностью и являются радиационно стойкими, что делает их перспективными, для использования в качестве прозрачных подложек оптоэлектронных устройств, матриц для легирования ионами переходных или редкоземельных элементов, матриц для проведения трансмутацоннных изменений элементов [1-3]. Дефектность, вызванная нарушениями в катионной и анионной подрешетках, в значительной мере определяет оптические и парамагнитные свойства керамик АМШ. Изучение точечных дефектов шпинели важно для формирования фундаментальных знаний о материале. В связи с чем целью работы было исследование оптически-активных центров прозрачных микро- и нанокерамик $MgAl_2O_4$.

Прозрачные керамики(микро) алюмомагниевой шпинели получены методом горячего одноосного прессования (ГОП) из нанопорошков с добавлением LiF(1вес%). Прозрачные нанокерамики $MgAl_2O_4$ получены из нанопорошка при термобарической обработке (ТБО) материала в тороидальной камере. Размер зерна прозрачной нанокерамики определялся по снимкам сканирующей электронной микроскопии, а также по оценке областей когерентного рассеяния в спектрах рентгенофазового анализа и составил 30-60 нм. Спектры оптического поглощения образцов записаны на спектрофотометре PerkinElmer Lambda 35 в диапазоне от 700 до 190 нм. Спектры люминесценции сняты на спектрометре PerkinElmer LS55. Сигнал ЭПР регистрировался на спектрометре ELEXSYS 580 (Bruker) с резонансной частотой 9.27 ГГц.

Спектры оптической плотности керамик $MgAl_2O_4$ значительно различаются в ультрафиолетовой области (УФ), как показано на рисунке 1. Для прозрачных керамик, полученных методом ГОП, не наблюдается каких-либо дополнительных экстремумов при изменении энергии проходящих фотонов. В образцах, полученных методом ТБО регистрируется значительный рост оптической плотности при энергии фотонов свыше 4эВ. Видно, что ОП таких керамик содержит полосы с максимумами при 4.75 и 5.3 эВ. Подводимое давление к образцу при таком методе синтеза достаточно, для пластической деформации материала [4-5]. Пластическая деформация также может приводить к образованию большого количества точечных дефектов в особенности на межзеренных границах и интерфейсах. Известно, что в монокристалле АМШ, облученном нейтронами, поглощение, вызванное образованием дефектов анионной подрешетки, характеризуется максимумами в 4.75 и 5.3 эВ и соответствует $F^+$ и F центрам (вакансия кислорода с одним или двумя захваченными электронами)[6].

Исследование керамик люминесцентными методами позволило установить несколько максимумов свечения с энергиями 1.73эВ, 1.8 эВ и 2.4эВ соответствующих известным примесным дефектам в катионной подрешетке ($Ti^{3+}$, $Cr^{3+}$ и $Mn^{2+}$ соответственно) [7-8].

В спектрах ЭПР прозрачных керамик $MgAl_2O_4$ регистрируются несколько сигналов ЭПР. Сверхтонкое расщепление (СТС) с g-фактором 2.009 (6 линий) относится к примесным ионам марганца ($Mn^{2+}$) [9]. Наблюдаемый интенсивный сигнал с g-2.0068 растет при облучении ускоренными электронами. Оптическая плотность нанокерамики при таком облучении резко увеличивается в УФ диапазоне. Основываясь на корреляции между увеличением интенсивности ЭПР сигнала с g=2.0068 и ростом ОП в полосах, характерных для собственных дефектов, можно заключить, что сигнал ЭПР связан с дефектами анионной подрешетки алюмомагниевой шпинели.

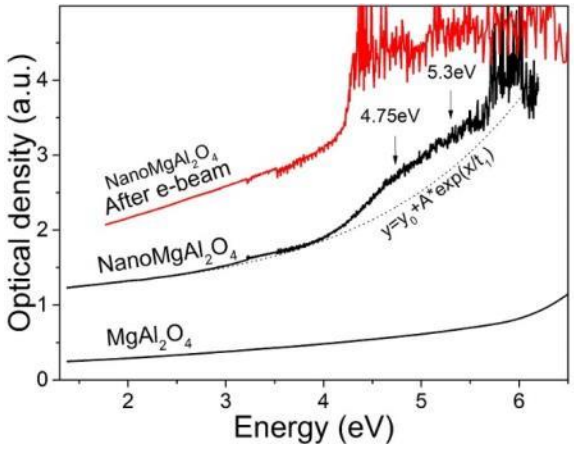



Рис. 1. Спектры оптической плотности керамик $MgAl_2O_4$

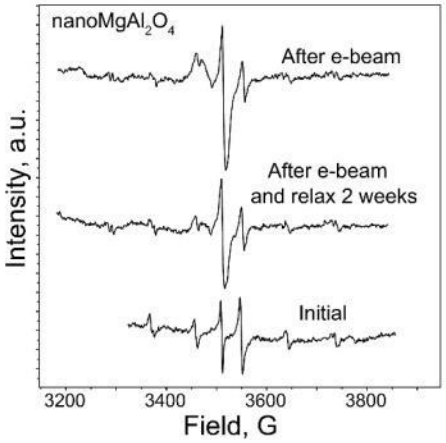



Рис. 2. Спектры ЭПР прозрачной нанокерамики $MgAl_2O_4$ снятые до и после облучения

При облучении электронами интенсивность сигналов СТС примесных ионов $Mn^{2+}$ в тетраэдрическом положении $Mg^{2+}$ падает. Выдержка облученного образца в темноте в течение 2-х недель приводит к частичному восстановлению интенсивности СТС. Наблюдаемое явление можно объяснить тем, что облучение ускоренными электронами ведет к образованию дефектов замещения (иона алюминия в позиции иона магния и наоборот). Интенсивность СТС ионов $Mn^{2+}$ в позиции $Mg^{2+}$ снижается в результате замещения их ионами алюминия. Отсутствие стимуляции образца приводит к релаксации образовавшихся дефектов замещения, что сказывается на интенсивности СТС $Mn^{2+}$. Интересно, что в данном случае двухвалентный магний выступает как индикатор высокоэнергетического воздействия на материал.

*Работа выполнена при поддержке Министерства Образования и Науки РФ (№3.1485.2017/4.6), а также в соответствии с государственным заданием и планами НИР ИХТТ УрО РАН, тема № АААА-А16-116122810212-5.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kishimoto N. et al. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2000, 166, 840-844.
2. Hanamura E. et al. Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials, 2003, 12, 467-473.
3. Mironova-Ulmane N. et al. Radiation Measurements, 2016, 90, 122-126.
4. Zou Y. et al. Materials Chemistry and Physics, 2010, 123, 529-533.
5. Zhang J. et al. Journal of Physics D: Applied Physics, 2009, 42, 052002.
6. Gritsyna V. T. et al. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2004, 218, 264-270.
7. Jouini A. et al. Journal of crystal growth, 2006, 287, 313-317.
8. Głuchowski P. et al. Chemical Physics, 2009, 358, 52-56.
9. Tomita A. et al. Journal of Luminescence, 2004, 109, 19-24.

**********

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ДВОЙНОГО ФОСФАТА КАЛЬЦИЯ И КАЛИЯ $CaKPO_4$

**Киселёва А. К.[1], Милькин П.А.[1], Орлов Н.К.[1], Евдокимов П.В.[1], Путляев В.И.[1,2]**
[1]*Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
[2]*Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия*
anyatca@ya.ru

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF CALCIUM AND POTASSIUM DOUBLE PHOSPHATE CaKPO4

Kiseleva A.K, Milkin P.A., Orlov N.K., Evdokimov P.V., Putlyayev V.I.

The work is devoted to the study of phase relations in the system of CaO-K2O-P2O5, in particular to the study of methods for the preparation of $CaKPO_4$ and phase transitions of this substance.

Развитие медицины, а как следствие смещение её ориентиров в сторону регенеративной медицины, рождает необходимость в создании новых материалов, обладающих специфическими свойствами. В частности, в остеопластике возникает острая необходимость в создании биорезорбируемой пористой керамики, в качестве материала для керамического костного имплантата.

Материалы, используемые на данный момент, представлены гидроксиапатитом ($Ca_{10}(PO4)_6(OH)_2$, ГА) и β-трикальциевым фосфатом (β-$Ca_3(PO_4)_2$, β-ТКФ). Основным минусом данных материалов является низкая скорость резорбции, что не позволяет костной ткани полностью заместить имплантат. В связи с чем необходима разработка новых материалов, обладающих большей скоростью резобции, по сравнению с применяемыми сейчас материалами [1].

Скорость резорбции напрямую связана с энергией кристаллической решётки вещества. Уменьшения этой энергии можно добиться с помощью замещения атомов кальция на атомы щелочных металлов. Так замещение части инонов кальция в трикальциевом фосфате на ионы щелочных металлов (в частности, калия и натрия) показывает лучшую растворимость по сравнению с трикальциевым фосфатом и гидроксиапатитом. Тем не менее, система CaO-K2O-P2O5 до сих пор не является полностью изученной, что значительно осложняет процесс производства керамики на основе кальций-калий-натриевых фосфатов. Изучение данной системы, в частности исследование свойств CaKPO4, и является целью данной работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Эппле М. Биоматериалы и биоминерализация. Томск: Ветер, 2007
2. Фазовые равновесия в системах трикальциевый фосфат – смешанный фосфат кальция и натрия (калия), П. В. Евдокимов, В. И. Путляев, В. К. Иванов и др. Ж. неорг. химии, 2014, Т.59, № 11, 1462–1471.

**********

## ВЛИЯНИЕ СТАРЕНИЯ НА ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ Mn-Cu

**Клюева Е.С., Маркова Г.В.**
*[1]Тульский государственный университет, Тула, Россия*
*klueva.ekaterina@mail.ru*

EFFECT of AGING on FUNCTIONAL PROPERTIES of Mn-Cu ALLOYS

The effect of aging on the shape memory effect in 75Mn25Cu and 36Mn64Cu alloys was studied. It is shown that the extent of shape recovery *K* depends on temperature and duration of aging in the metastable gap of the spinodal decomposition. The characteristics of the shape memory effect were determined at different pre-strains.

Высокомарганцевые сплавы системы Mn-Cu обладают уникальным комплексом функциональных свойств, таких как высокая демпфирующая способность, эффект памяти формы (ЭПФ), элинварность. Магнито-структурное сдвиговое превращение ГЦК-ГЦТ термоупругого типа (ТУМП) в сплавах Mn-Cu является физической основой этих свойств. В высокомарганцевых сплавах с 80% Mn и более ГЦК-ГЦТ превращение реализуется уже при охлаждении. Для сплавов с содержанием Mn 50...80 % мартенситному превращению предшествует спинодальное расслоение. При старении внутри метастабильной области происходит расслоение $\gamma$-твердого раствора на изоморфные высокодисперсные когерентные фазы с разным содержанием Mn. При охлаждении от температуры старения, обогащенные Mn области, претерпевают ГЦК-ГЦТ магнито-структурное превращение. Оно распространяется и на области, обедненные Mn. Появляется возможность получения функциональных свойств, в сплавах с содержанием Mn менее 80 % используя различные режимы старения в пределах области спинодального распада.

Однако, высокомарганцевые сплавы имеют ограниченную технологичность. В первую очередь это высокая температура плавления, а также широкий интервал кристаллизации и реакция по перитектическому механизму, а, следовательно, и высокая склонность к ликвационной неоднородности. Из анализа диаграммы состояния системы Mn-Cu ясно, что часть приведенных выше проблем можно решить, используя сплавы с меньшим содержанием Mn до 50 %, например сплав 36Mn64Cu. Однако, данные об уровне функциональных свойств сплава 36Mn64Cu отсутствуют.

Целью данной работы является изучение влияния старения на функциональные свойства сплавов

системы Mn-Cu. Материалами исследования служили проволочные образцы длиной 45...55 мм круглого сечения ($d$ = 0.5...1 мм) сплавов 75Mn25Cu и 36Mn64Cu. Образцы исследуемых сплавов были подвергнуты термической обработке: закалке от 830 °С (1 час) в 10 % водном растворе NaCl и старению при 400, 440 и 540 °С, время выдержки ($\tau$) 0.17...53 часа.

В качестве количественной оценки функциональных свойств использовали характеристики формовосстановления исследуемых сплавов при деформации кручением. Эксперименты по определению характеристик ЭПФ проводили на установке, разработанной на кафедре ФММ ТулГУ (патент РФ № 92538). Определяли характеристики формовосстановления (температуры начала и конца прямого и обратного формовосстановления $A_s^\phi$, $A_f^\phi$ и $M_s^\phi$, $M_f^\phi$; упругую $\gamma_{упр}$, восстановленную $\gamma_в$, невосстановленную $\gamma_н$, остаточную $\gamma_{ост}$ и недовосстановленную $\gamma_{ндв}$ деформации, степень восстановления формы $K$) по графикам зависимости $\gamma(T)$ после предварительной деформации $\gamma_{пр}$=1...5 % (рисунок 1).

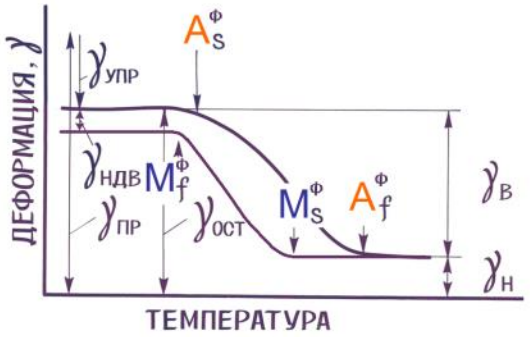



Рис. 1 – Методика определения характеристик ЭПФ

Степень восстановления формы рассчитывали по формуле: $K = ((\gamma_{ост} - \gamma_н)/\gamma_{ост})\cdot 100$ %. Погрешность определения характеристик эффекта памяти формы не выходит за пределы допустимой технической нормы 10 %.

На рисунке 2 представлены типичные зависимости $\gamma(T)$ для сплавов системы Mn-Cu. Полученные результаты показали, что после старения сплава 36Mn64Cu, так же как и сплава 75Mn25Cu в области спинодального распада проявляется ЭПФ, а значит, реализуется магнито-структурное ГЦК-ГЦТ термоупругое превращение. Обратимое формоизменение образцов происходит в интервале температур развития ТУМП. Температуры восстановления формы сдвигаются вслед за смещением точек мартенситного превращения при увеличении времени старения.

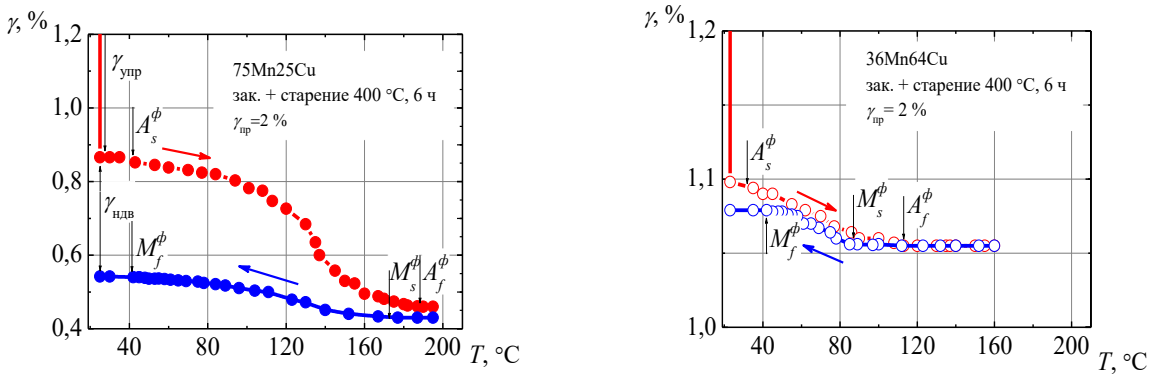



Рис. 2 – Зависимость $\gamma(T)$ сплава 75Mn25Cu (*а*) и 36Mn64Cu (*б*)

На основе анализа полученных данных установлено, что с увеличением времени старения $K$ сплавов 75Mn25Cu и 36Mn64Cu возрастает. Максимальная степень формовосстановления в обоих сплавах наблюдается после термической обработки по режиму – закалка и старение при 400 ºС в течение 4…6 часов. Увеличение температуры старения ускоряет процессы расслоения ГЦК твердого раствора.

Определены характеристики памяти формы при разных предварительных деформациях – от 1 до 5 %. Показано, что все параметры формовосстановления в сплавах Mn-Cu зависят от величины предварительной деформации. Наблюдается линейный рост упругой деформации и снижение величины $K$ по экспоненциальному закону (рисунок 3) вследствие увеличения доли необратимой

деформации скольжением.

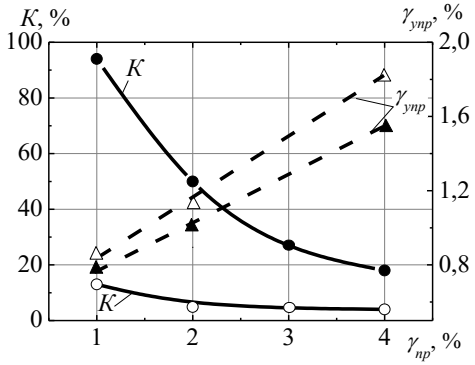



Рис. 11 - Влияние величины $\gamma_{пр}$ на $K$ и $\gamma_{упр}$ сплавов 75Mn25Cu (●▲)и 36Mn64Cu (○Δ) после закалки и старения при 400 °С, 6 ч

Эффект памяти формы в маломарганцевом сплаве (36Mn64Cu) существенно ниже, чем в высокомарганцевых сплавах (75Mn25Cu). По-видимому, в сплаве 36Mn64Cu количество богатых Mn областей мало и ГЦК-ГЦТ превращение не может охватить весь объем сплава и затухает в обедненной Mn матрице. В процессе восстановления формы участвует только та часть объема, в которой развивалось мартенситное превращение.

Сплав 36Mn64Cu после старения в области спинодального распада проявляет ЭПФ, так же как и сплав 75Mn25Cu.

Установлено, что максимальная степень формовосстановления в обоих сплавах наблюдается после термической обработки по режиму – закалка и старение при 400 ºС в течение 4…6 часов.

Определены характеристики эффекта памяти формы при разных предварительных деформациях.

*Исследование выполнено при поддержке РФФИ в рамках научного проекта 16-42-710770 р_а и Правительства Тульской области (договор ДС/49).*

**********

## ОПТИЧЕСКИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА СОСТАВОВ В ТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ CsI-CuI-AgI

**Колесников Е.А.[1], Григорьева А.В.[1], Шевельков А.В.[1]**

[1]*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия*

*efimkolesnikov12@gmail.com*

OPTICAL AND LUMINESCENT PROPERTIES OF COMPOSITIONS IN THE TRIPLE SYSTEM CsI-CuI-AgI

Recently, many researchers have been actively developing various types of photovoltaic cells, including perovskite solar cells, in which the role of the photo-absorbing component is played by complex iodides. However, a significant disadvantage of most compounds currently used is instability in time and a tendency to degradation during oxidation by air oxygen, exposure to ultraviolet radiation and other factors. It seems that promising variant is applying inorganic iodides, that possessing greater stability, than organo-inorganic compositions. The practical potential may have a compound with a structure different from perovskite, but having small values of the band gap (1.2-2.0 eV). For this, the triple system CsI-CuI-AgI was chosen as the object of the study. A study of the optical characteristics of the compounds obtained showed that the $E_g$ value in most samples is more than 3 eV, but the composition of $CsCuAgI_3$ has a bandgap width of less than 2 eV, which makes it possible to use it in photovoltaics. The position of quasi-binary sections was also established in the triple system.

В последнее время исследователями активно разрабатываются различные типы фотовольтаических ячеек, в том числе перовскитные солнечные ячейки, в которых роль фотопоглощающего компонента играют сложные иодиды. Однако значительным недостатком большинства используемых в настоящее время соединений является неустойчивость во времени и склонность к деградации при окислении, воздействии ультрафиолетового излучения и других факторов. Перспективным кажется вариант использования неорганических иодидов, обладающих большей устойчивостью, чем органо-неорганические составы. Практический потенциал может быть у соединения со структурой, отличной от перовскита, однако имеющей небольшие значения

запрещенной зоны (1.2-2.0 эВ). Для этого объектом исследования была избрана тройная система CsI-CuI-AgI.

Целью работы было изучение оптических и люминесцентных в свойств соединений в тройной системе CsI-CuI-AgI. В ее рамках решались задачи по синтезу двойных иодидов в тройной системе CsI-CuI-AgI, изучению фазовых равновесий и областей гомогенности в бинарной системе $CsCu_2I_3$-$CsAg_2I_3$, полученных методом твердофазного синтеза, исследованию спектров оптического поглощения и люминесцентных спектров составов в бинарной системе $CsCu_2I_3$-$CsAg_2I_3$, а также изучению времени жизни носителей заряда индивидуальных соединений и твердых растворов в системе CsI-CuI-AgI, анализ квазибинарности сечения $Cs_3Cu_2I_5$-$Cs_2AgI_3$.

Для получения соединений тройной системы CsI-CuI-AgI использовался твердофазный метод синтеза в ампуле при пониженном давлении по реакции $(1+y)CsI+xCuI+(2-x)AgI \rightarrow Cs_{1+y}Cu_xAg_{2-x}I_{3+y}$. Анализ свойств полученных составов проводился с помощь методов рентгенофазового анализа, спектроскопии диффузного отражения, фотолюминесцентной спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии.

В результате были синтезированы образцы смешанных иодидов различных составов. Изучение их оптических и люминесцентных свойств показало значительно меньшее значение максимума фотолюминесценции по сравнению с оптической шириной запрещенной зоны, оцененной из данных СДО. Вероятной причиной этого является наличие глубоких примесных уровней, связанных с дефектностью. Также было показано, что в диапазоне составов от $CsCu_2I_3$ до $CsAg_2I_3$ возможно существование твердых растворов на основе $CsCu_2I_3$ (пространственная группа Cmcm) и $CsAg_2I_3$ (пространственная группа Pbnm). По спектрам СДО были оценены значения оптической $E_g$ для соединений, находящихся в системе CsI-CuI-AgI. Обнаружено наличие состава, оптические характеристики которого сильно отличаются от других в данной системе.

Изучение оптических характеристик полученных соединений показало, что значение энергии запрещенной зоны у большинства образцов составляет более 3 эВ, однако состав $CsCuAgI_3$ имеет ширину запрещенной зоны меньшую, чем 2 эВ, что позволяет использовать его в фотовольтаике. Также было установлено положение квазибинарных разрезов в тройной системе CsI-CuI-AgI.

**********

## ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК НА УСТАНОВКЕ ПЛАЗМЕННЫЙ ФОКУС

**Колокольцев В. Н.[1], Дубровский А.В. [1], Боровицкая И. В.[1], Масляев С. А.[1], Дегтярев В. Ф.[2]**

*1 - Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН*

*2 - Московский технический университет связи и информатики*

*v.kolokoltsev@yandex.ru*

PRODUCTION OF THE THIN CARBON FILMS ON THE PLASMA FOCUS INSTALLATION

Kolokoltsev V. N.[1], Dubrovskii A.V., Borovitskaya I. V.[1], Maslyaev S. A.[1], Degtyarev V. F.[2]

The aim of the work was to obtain thin carbon films on the plasma focus installation. Non-uniform films of carbon with a thickness of fractions to units of microns and a resistance of $10^5$ to $10^7$ Ohms were obtained on glass plates.

Установки типа Плазменный фокус (ПФ) используются для получения высокотемпературной плазмы. На установках ПФ при воздействии мощных плазменных потоков на тугоплавкие материалы можно получать путем распыления наноразмерные частицы. При осаждении наночастиц на подложки формируются нанопленки, свойства которых существенно отличаются от свойств материалов макроскопических размеров. Целью работы являлось получение тонких, оптически прозрачных пленок углерода на стеклянных подложках с использованием установки мейзеровского типа ПФ5М (ИМЕТ РАН). Энергозапас конденсаторных батарей установки составлял ~2 кДж; длительность плазменного импульса ≤50 нс, рабочий газ – азот, при давлении в вакуумной камере ~1 Торр. Анод установки был изготовлен из стали Х18Н10Т. Катод был выполнен из меди.

Напыление пленки углерода на стеклянные пластинки (размером 20×20×1.5 мм) выполняли через щелевое сопло из графита (рис.1). Оптические спектры пропускания пленок снимали на спектрофотометре СФ-46 при 300 К. Измерение поверхностного сопротивления пленки при 300 К выполняли по методу Валдеса четырехзондовым методом. Поверхность пленок изучали на микроскопе Neophot.

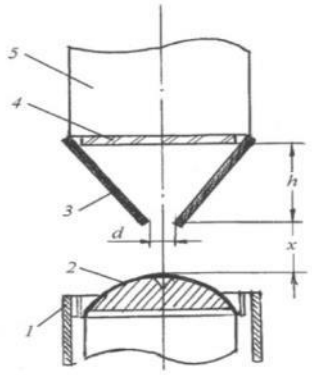



Рис.1. Схема напыления углеродных пленок на стеклянные пластинки: *1* – медный катод; *2* – анод из стали Х18Н10Т; *3* – щелевая диафрагма из графитовых пластин 2×10×20 мм; 4 – стеклянная пластинка; *5* – держатель образца; d – ширина щели (3 мм); h+x=50мм – расстояние от анода до стеклянной пластинки.

На рис.2 показана полоска углеродной пленки размером ~2×15 мм, напыленная через щелевое сопло (рис.1). Видно, что плотность пленки неоднородна, что связано с неоднородным распределением энергии в плазменной струе. Морфология поверхности углеродной пленки в средней части и на краю представлена на рис.3. Видно, что в средней части пленка сплошная и сформирована из сферических частиц размером от долей до десятков микрон. Соответствующее распределение электрического сопротивления (*R*) вдоль углеродной пленки при 300 К показано на рис.4. В срединной области углеродная пленка имеет *R* от $1 \cdot 10^5$ до $5 \cdot 10^5$ Ом. В области, где плотность пленки уменьшается, наблюдается резкое увеличение *R* до значений $>10^7$ Ом.

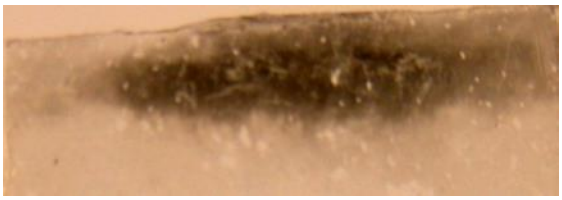
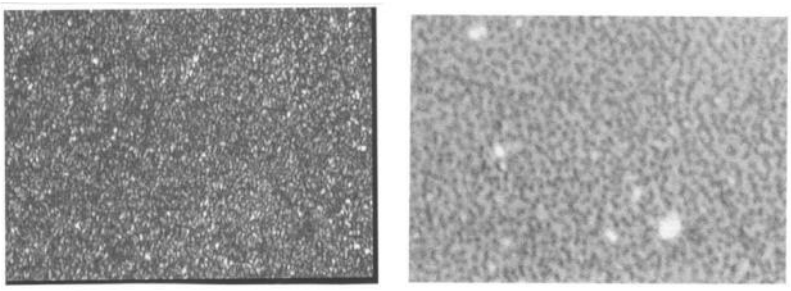


Рис.2 Пленка углерода на стеклянной пластинке: число импульсов плазмы -10; расстояние от анода до стеклянной пластинки -50 мм; ширина щели -3 мм; плотности энергии 0.4 Дж/см$^2$. ×4



*а* *б*

Рис.3. Морфология поверхности углеродной пленки ×500: *а* – в центре; *б* – на краю области напыления.

Обнаружено, что в области высокой плотности (рис.3а) пленки С не прозрачны. В области, где имеет место нарушение плотности, пленки прозрачны (рис.5). Спектр пропускания τ(λ) носит монотонный характер и не имеет особенностей. В области коротких длин волн (< 350 нм) наблюдается характерное уменьшение τ(λ), связанное с рассеянием квантов света на свободных электронах.

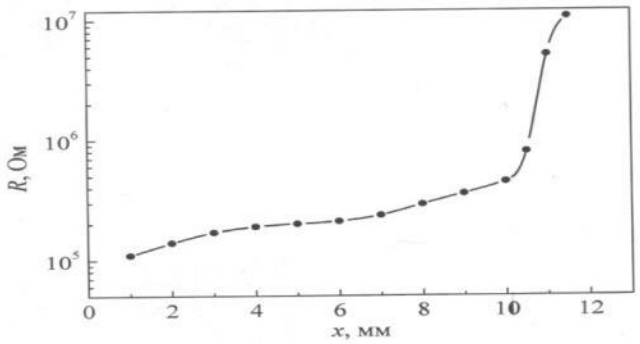



Рис.4. Распределение электрического сопротивления вдоль углеродной пленки (рис.2).

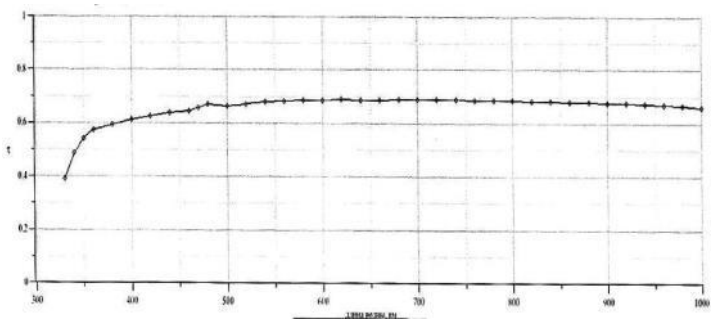


Рис. 5 Спектр пропускания углеродной пленки на краю области напыления

Анализ результатов эксперимента позволяет заключить, что на установках типа Плазменный фокус можно получать углеродные пленки, имеющие сопротивление от $10^5$ до $10^7$ Ом и более, пригодные для целей микроэлектроники. Достаточно однородные значения *R* можно получать путем диафрагмирования отдельных участков при напылении углеродной пленки (рис.2).

*Работа выполнена по государственному заданию № 007-00129-18-00.*

**********

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СГУСТКОВ ПЛАЗМЫ, ГЕНЕРИРУЕМЫХ В ПЛАЗМОФОКУСНОЙ УСТАНОВКЕ, С ПОВЕРХНОСТЬЮ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

**Колокольцев В. Н.[1], Полухин С. Н.[2], Никулин В. Я.[2], Силин П. В.[2], Боровицкая И. В.[1], Перегудова Е. Н.[2]**

*1 - Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН*

*2 – Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН*

*v.kolokoltsev@yandex.ru*

## THE INTERACTION OF PLASMA BUNCHES, GENERATED IN PLASMA FOCUS INSTALLATION, WITH THE SURFACE OF SOLID

Kolokoltsev V. N.[1], Polukhin S. N.[2], Nikulin V. Ya.[2], Silin P. V.[2], Borovitskaya I. V.[1], Peregudova E.N.[2]

The aim of the work was the experimental observation of plasma bunches when they interacted with the surface of solids in plasma focus installation. On the surface of the glass and metal plates, local fracture regions of less than 0.1 cm in size were found, which can be identified with the presence of plasma bunches.

Известно, что плазменная струя в плазмофокусных установках имеет сложную структуру, связанную с особенностью сжатия токово-плазменной оболочки (ТПО) [1]. Сжатие ТПО приводит к формированию как струи плазмы рабочего газа, так и струи «металлической» плазмы, связанной с испарением металлического анода установки. Эти струи направлены в одну сторону вдоль оси установки и разделены во времени в несколько десятков наносекунд. Струя плазмы рабочего газа достаточно компактна, в отличие от «металлической» плазмы, которая движется в конусе ~40-45°. Для решения прикладных задач на установках ПФ существенное значение имеют струи рабочего газа, высокая плотность энергии в которых позволяет выполнять различные технологические операции.

В последнее время обнаружено, что в установках ПФ формируются также и «плазменные сгустки» с поперечным размером ~1,0 мм и длиной ~3 мм [2]. Электронная плотность плазмы в

сгустках порядка $10^{19}$ $см^{-3}$. Эти компактные плотные образования плазмы обладают высокими скоростями $>10^7$ см/с при кинетической энергии ~ 2 Дж. Предполагается, что эти компактные образования плазмы собственно и являются плазменными струями. Целью работы являлось экспериментальное наблюдение взаимодействия сгустков плазмы с поверхностью твердых тел.

Эксперименты выполнялись на установке ПФ-4 (ФИАН). Параметры установки: энергозапас конденсаторной батареи - 3,5 кДж; максимальный ток – 250 кА, четверть периода импульса тока – 2.5 мкс (рис 1). Разрядная камера установки заполнялась газами Ar либо $N_2$ до давления ~1 Торр.

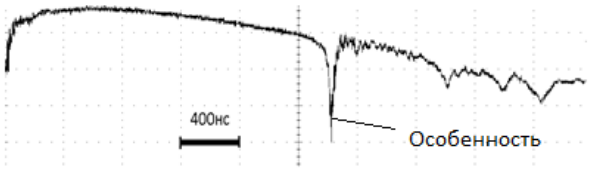
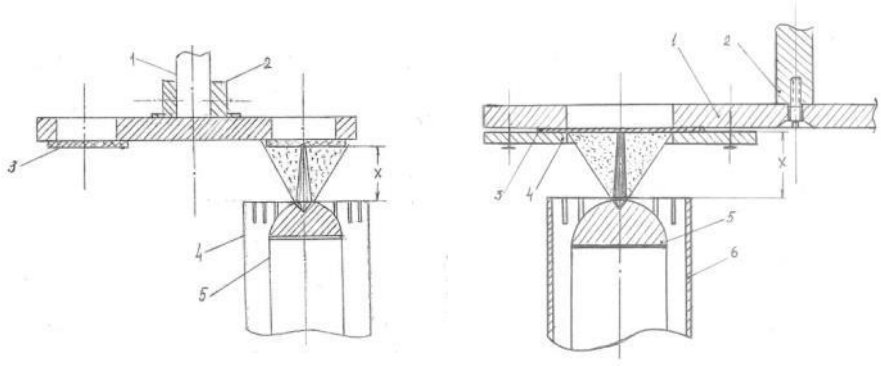



Рис. 1. Осциллограмма производной тока

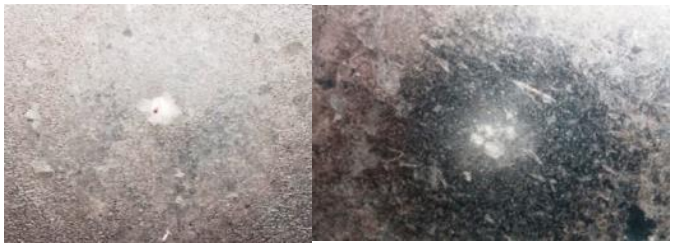
В качестве образцов использовались стеклянные пластинки размерами от 20×20 до 40×40 мм, толщиной 1,5-3,0 мм. Также применялись пластинки из меди размером 20×20 мм, толщиной 0,7 мм. Облучение стеклянных пластинок плазмой выполняли на специальном держателе, вводимом в вакуумную камеру на штоке (рис.2а). На держатель устанавливалось 3 образца. Поверхность образцов очищалась этиловым спиртом. Облучение металлических образцов выполняли по той же схеме (рис.1) при небольшой доработке (рис.2б). Плотность потока энергии плазменной струи на поверхности образцов регулировали путем изменения расстояния от анода установки до образца ($x$). На рис. 3а, б показаны пластинки силикатных стекол, облученных аргоновой плазмой: $x$ = 3 см, число импульсов $N$ = 7 при сравнимых энергиях в плазменной струе. Видно, что на поверхности стекол наблюдаются точечные области разрушений размером < 1 мм. Вокруг точечных разрушений наблюдается область менее значительных разрушений размером 7-8 мм. При достаточном увеличении точечных областей повреждения внутри наблюдаются сторонние примеси, например, медь (рис.3б). Как видно из рис. 3 а, б, не всегда каждому импульсу плазмы соответствует образование точечных областей повреждения на стекле. Следует отметить, что наблюдаемые картины повреждения с течением времени теряют контраст и становятся трудноразличимы.




*а* *б*

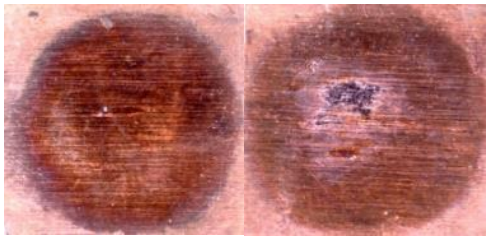
Рис.2. *а* - держатель стеклянных образцов в вакуумной камере установки ПФ-4 (*1* – шток, *2* – держатель образцов, *3* – образец, *4* – катод, *5* – анод). *б* - узел крепления металлических пластинок на держателе образцов в камере установки ПФ-4 (*1* – держатель образцов, *2* – диафрагма, *3* – металлическая пластинка, *4* – прокладка, *5* – анод, *6* – катод).

На рис. 4 *а, б* показаны пластинки меди, облученные азотной плазмой. Как видно, на поверхности наблюдаются точечные области повреждений <1 мм, окруженные областью воздействия плазмы большего размера (7 – 8 мм). Вокруг зоны точечных повреждений наблюдаются скопления частиц в десятые и сотые доли мм.



*а* *б*

Рис. 3. Силикатное стекло, облученное аргоновой плазмой. $x$ = 3 см; $N$ = 7; Амплитуда особенности на осциллограмме производной тока $U$: *а* - 30, 30, 50, 60, 70, 70 60 В; *б* – 25, 30, 60, 40, 70, 50, 60 В. Диаметр зоны $d$ = 3 мм.



*а* *б*

Рис. 4. Пластины меди толщиной 0,7 мм, облученные азотной плазмой. *а* – $x$ = 8 см, $N$=2, Амплитуда особенности на осциллограмме производной тока $U$ = 10, 15 В; *б* – $x$ = 8 см, $N$=1, $U$ = 20 В

Из приведенных результатов видно, что картины взаимодействия Ar и $N_2$ плазмы с поверхностью стекол и медной пластиной схожи. Это позволяет заключить, что «сгустки плазмы» действительно имеют малые размеры < 1 мм [2]. Однако, по-видимому, их нельзя отождествить с плазменной струей, которая также оказывает воздействие (менее значительное) на материал, но в более широкой области.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 16-12-10351).*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. *Филиппов Н.В., Каракин М.А., Крауз В.И. и др.* // Прикладная физика. 1999. №5. С. 43.
2. *Полухин С.Н., Гурей А.Е., Ерискин А.А. и др.* // Краткие сообщения по физике. 2017. №6. С. 30. doi *10.3103/S1068335617060057*

**********

## ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКА СПЛАВА Mo-30 мас.%W МЕТАЛЛОТЕРМИЧЕСКИМ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ

**Колосов В.Н., Мирошниченко М.Н., Прохорова Т.Ю.**
*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия*
*E-mail: tantal@chemy.kolasc.net.ru*

POWDER PRODUCTION OF Mo-30 wt.%W ALLOY BY METALLOTHERMIC REDUCTION OF COMPLEX OXIDES

Kolosov V.N., Miroshnichenko M.N., Prokhorova T.Yu.

Сплавы молибдена с вольфрамом характеризуются высокой прочностью при повышенной температуре. Среди них наибольшую известность имеет сплав Mo-30 мас.% W, используемый в ракетной и аэрокосмической технологиях из-за способности выдерживать без разрушения высокие температуры сгорания топлива [1, 2]. Он также является перспективным конструкционным материалом для высокотемпературных ядерных реакторов вследствие химической инертности в присутствии расплавов металлов [3]. Наряду с применением в компактном состоянии его используют в виде порошка для катализа и как материал фильтра для горячих газов [4, 5]. Для получения порошка сплава используют размол молибдена и вольфрама в шаровых мельницах, восстановление карбонилов и другие методы [3, 4, 6]. Однако они являются энергоемкими или требуют дорогостоящего оборудования и, как правило, дают на выходе порошки с недостаточно высокой

удельной поверхностью.

Ранее было показано, что порошки вольфрама и молибдена с удельной поверхностью до 20 $м^2 \cdot г^{-1}$ могут быть получены при температуре 700-860 °С восстановлением парами щелочноземельных металлов (Mg или Ca) оксидных соединений, содержащих тугоплавкие оксиды (MgO, CaO) [7, 8].

Цель настоящей работы – исследование получения порошков сплава Mo-30 мас. % W восстановлением сложных оксидных соединений парами щелочноземельных металлов.

При восстановлении простой смеси оксидных соединений следует ожидать образования механической смеси, состоящей из порошков вольфрама и молибдена. Образование сплава в интервале приведенных выше температур затруднено из-за низкой взаимной диффузии и атомной подвижности компонентов в системе Mo-W [9]. Поэтому для получения сплава использовали предварительно синтезированные сложные оксиды, содержащие W и Mo. Снижение температуры сплавообразования при восстановлении таких соединений происходит за счет более плотной упаковки компонентов и, тем самым, уменьшения диффузионного пути атомов, образующих сплав.

В качестве прекурсоров использовали два вида сложных оксидов: $MgW_xMo_{1-x}O_4$ и $CaW_xMo_{1-x}O_4$. Для их синтеза смесь $MoO_3$ («ч.»), $WO_3$ («ч.») и CaO («ч.») или $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2(H_2O)_2$ («ч. д. а.») перемешивали в воде в течение 1,5 ч. Высушенную шихту спекали сначала при температуре 600 °С в течение 5 ч и затем при 800 °С в течение 4 ч. Аппаратура и методика получения порошков аналогичны использованным ранее [8]. Процесс вели в атмосфере паров магния или кальция и высокочистого аргона. Емкость с металлом-восстановителем устанавливали на дно реакционного стакана. Навеску прекурсоров массой 3 г загружали в металлические тигли, которые устанавливали над емкостью с кальцием. Реакционный стакан закрывали крышкой, в центре которой имелось отверстие для чехла термопары. Сборку помещали в реторту из нержавеющей стали, которую герметизировали, вакуумировали, наполняли аргоном и нагревали до требуемой температуры при закрытой крышке реакционного стакана, чтобы избежать потери магния и кальция. Процесс восстановления вели при температуре T=750-860 °С остаточном давлении аргона P=2-10 кПа. Продукты восстановления обрабатывали 10 % раствором соляной кислоты («х. ч.») для удаления MgO и CaO.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на рентгеновском дифрактометре LabX SHIMADZU XRD-6000 (*CuK*□ излучение). Величину удельной поверхности порошков измеряли адсорбционным статическим методом БЭТ, параметры пористости – методом BJH на приборе Micromeritics TriStar II 3020. Средний размер частиц порошка (d) оценивали по величине его удельной поверхности ($S_{БЭТ}$). Изучение морфологической картины поверхности проводилось на сканирующем электронном микроскопе SEM LEO 420.

Формирование твердого раствора Mo-W в результате восстановления прекурсоров обоих типов подтверждено появлением на дифрактограммах отмытого порошка отражений кристаллических плоскостей, соответствующих структуре ОЦК (рис. 1а). Удельная поверхность порошка сплава в зависимости от условий восстановления составила 10-20 $м^2 \cdot г^{-1}$.

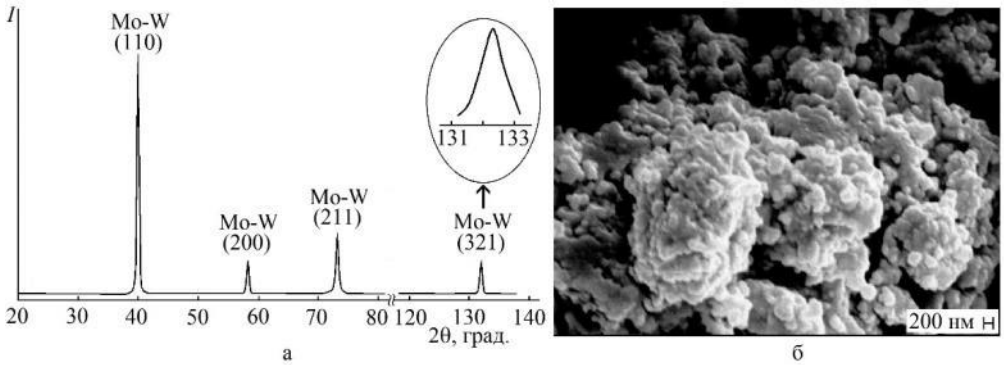



*Рис. 1.* Дифрактограмма порошка Mo-30 мас.% W (а) и его СЭМ-изображение (б).
Прекурсор – $MgW_xMo_{1-x}O_4$, восстановитель – Mg, T=760 °С, P=10 кПа, $S_{БЭТ}$= 17.2 $м^2 \cdot г^{-1}$

Следует отметить, что величинам удельной поверхности порошков сплава соответствует расчётный размер частиц 20-40 нм. Однако, как можно оценить из СЭМ-изображения приведенного на рис. 1б, порошки представлены достаточно крупными единичными частицами с размерами более 200 нм, Согласно ранее предложенной модели образования частиц порошка при восстановлении оксидных соединений тугоплавких металлов парами магния, высокая удельная поверхность порошка

является следствием его нанопористой структуры [8, 10]. Для полученных порошков сплава Mo-30 мас.% W это подтверждают результаты измерения их пористости. Общая поверхность порошка практически равна суммарной поверхности пор (рис. 2). Вид изотерм адсорбции-десорбции порошков сплава соответствует типу IV по классификации IUPAC, которая характерна для мезопористых веществ.

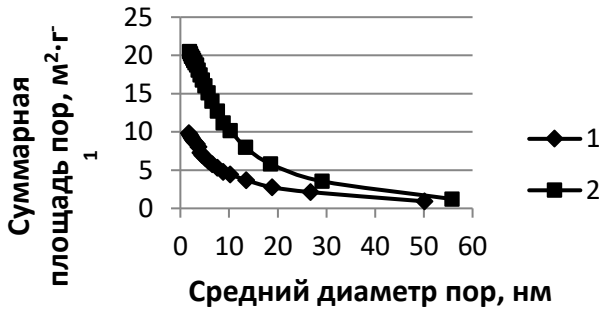



*Рис. 2.* Суммарные кривые распределения пор для порошков сплава, полученных восстановлением $CaW_xMo_{1-x}O_4$ (1) и $MgW_xMo_{1-x}O_4$, (2); поверхность порошков: 1 – 10.5 $м^2 \cdot г^{-1}$, б – 21.1 $м^2 \cdot г^{-1}$

Таким образом, результаты выполненных исследований показали возможность получения порошков сплава Mo-W с высокой удельной поверхностью восстановлением сложных оксидных соединений вольфрама и молибдена парами магния и кальция.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ, проект 18-03-00248.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. *Majumdara S., Kale G.B., Sharma I.G.* //J. Alloys and Comp. 2005. V. 394. P. 168.
2. *Sahoo P.K., Srivastava S.K., Kamal S.S.K., Durai L.* // International *J. Refractory Metals and Hard Mater*. 2015. V. 51. P. 124.
3. *Chakraborty S.P., Banerjee S., Sanyal G.* //J. Alloys and Comp. 2010. V. 501. P. 211.
4. *Gonzalez G., Sagarzazu A., Villalba R., Ochoa J.* // J. Alloys and Comp. 2007. V. 434-435. P. 525.
5. *Jeon K.C., Kim B.S., Kim Y.D. et al.* // *Int. J. Refractory Metals and Hard Mater*. 2015. V. 53A. P. 32.
6. *Ohser-Wiedemann R., Martin U., Müller A., Schreiber G.* // J. Alloys and Comp. 2013. V. 560. P. 27.
7. *Колосов В.Н., Орлов В.М., Мирошниченко М.Н.* // VI Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». Суздаль. 3-7 октября 2016 г.: Сборник материалов. М: ИМЕТ РАН, 2016. С. 249.
8. *Орлов В.М., Колосов В.Н.* // Доклады Академии наук. 2016. Т. 468. С. 288.
9. *Liu Y., Long Z., Du Y., et al.* // Calphad. 2012. V. 36. P. 110.
10. *Орлов В.М., Крыжанов М.В., Калинников В.Т.* // Доклады Академии наук. 2014. Т. 457. С. 555.

**********

## ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ В ИСХОДНЫХ РЕАГЕНТАХ НА ЧИСТОТУ И ХАРАКТЕРИСТИКИ МАГНИЕТЕРМИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ ВОЛЬФРАМА И МОЛИБДЕНА

**Колосов В.Н., Орлов В.М., Мирошниченко М.Н.**
*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия*
*E-mail: tantal@chemy.kolasc.net.ru*

INFLUENCE OF THE IMPURITIES IN INITIAL REAGENTS ON THE PURITY AND CHARACTERISTICS OF MAGNESIOTHERMIC TUNGSTEN AND MOLYBDENUM POWDERS

Kolosov V.N., Orlov V.V., Miroshnichenko M.N

Вольфрам и молибден в промышленном масштабе получают только методами порошковой металлургии. Для производства порошков этих металлов наиболее широкое распространение

получил метод водородного восстановления [1]. Представляют интерес и металлотермические способы, такие как самораспространяющийся высокотемпературный синтез [2–5] и восстановление в расплавах солей [6-9]. Однако удельная поверхность порошков, получаемых этими методами, как правило, не превышает 10 $м^2 \cdot г^{-1}$. В работах [10–12] показано, что восстановление парами магния двойных оксидов вольфрама или молибдена, содержащих в своем составе тугоплавкие оксиды MgO или CaO, позволяет повысить удельную поверхность порошков этих металлов до 20 $м^2 \cdot г^{-1}$. Полученные порошки характеризуются мезопористой структурой.

Цель настоящей работы – исследование влияния примесей в исходных реагентах на чистоту и характеристики порошков вольфрама и молибдена, получаемых при восстановлении их двойных оксидов парами магния.

В качестве прекурсоров использовали $MgWO_4$, $Ca_3WO_6$, $MgMoO_4$ и $CaMoO_4$, которые синтезировали методом спекания $CaCO_3$ («чда») или $Mg_5(CO_3)(OH)_2(H_2O)_2$ («чда») с $MoO_3$ («ч») или $WO_3$ («ч») [13]. Аппаратура и методика получения порошков в основном соответствовали использованным ранее [11].Восстановление вели при остаточном давлении аргона в реакторе 5-20 кПа и температуре 730-800 °С. Продукты восстановления обрабатывали 10 %-ным раствором соляной кислоты («х.ч.») для удаления MgO и CaO. Полученный металлический порошок отмывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и сушили на воздухе при температуре 80 °С.

Источниками загрязнения являлись примеси, присутствующие в восстанавливаемом соединении и в металле-восстановителе магнии. Результаты по влиянию примесей в реагентах на чистоту металлов представлены в таблице 1. Видно, что кроме кальция и магния, содержание которых в отмытых порошках находится на уровне $10^{-2}$ мас.%, количество остальных контролируемых металлических примесей менее $10^{-3}$ мас.%. Более низкая концентрация примесей в порошках вольфрама и молибдена по отношению к металлу-восстановителю обусловлена низким давлением паров примесей, содержащихся в магнии, при температуре восстановления.

Таблица 1 – Содержание примесей в прекурсорах, металле-восстановителе магнии и порошках вольфрама и молибдена

| Элемент | Содержание элементов (мас,%) | | |
|---|---|---|---|
| | в исходных соединениях | в металле-восстановителе | в отмытых порошках вольфрама и молибдена |
| Fe | 0.01-0.02 | 0.003 | ≤0.003 |
| Ni | 0.001-0.01 | 0.001 | ≤0.003 |
| Si | 0.005-0.02 | 0.004 | 0.003-0.02 |
| Cu | 0.0005 | 0.003 | <0.001 |
| Al | <0.0001 | 0.010 | 0.001-0.003 |
| Mn | 0.001-0.003 | 0.010 | ≤0.003 |
| Zn | <0.001 | 0.01 | <0.001 |
| Pb | 0.0001 | 0.005 | <0.0001 |
| Mg | ≤13 | 99.95 | 0.01-0.1 |
| Ca | ≤30 | 0.002 | 0.01-0.1 |
| Ti | <0.001 | 0.01 | ≤0.0005 |

Поскольку синтез двойных оксидов вольфрама и молибдена проводили с использованием карбоната кальция и основного карбоната магния, то в синтезированных соединениях в зависимости от условий получения содержание углерода могло изменяться в определенном интервале. Наиболее чистыми по углероду были вольфрамат и молибдат магния. В молибдате и вольфрамате кальция содержание углерода было выше и находилось в интервале 0,02-1,2 мас.%. Было исследовано влияние примеси углерода в прекурсорах на фазовый состав продуктов реакций и характеристики получаемых порошков вольфрама и молибдена. Результаты проведенных исследований представлены в таблице 2. Видно, что корреляция между общим содержанием углерода в прекурсорах и в отмытых порошках металлов незначительна.

Согласно данным рентгенофазового анализа, после восстановления соединений как с относительно низким, так и более высоким содержанием углерода наряду с металлическим вольфрамом и молибденом в порошках могут образовываться карбидные фазы $W_2C$ и $Mo_2C$. При повышении содержания углерода в прекурсоре количество карбидов возрастает. Максимальное количество карбидной фазы в порошке достигало 20 мас.%. При этом наличие карбидов не

оказывало значительного влияния на удельную поверхность (S) получаемых порошков (табл. 2). Форма кривых адсорбции как для однофазных металлических порошков, так и для порошков, содержащих карбиды $W_2C$ и $Mo_2C$, соответствуют IV типу по IUPAC. Они отличаются наличием петли гистерезиса и характерны для материалов с мезопористой структурой.

Таблица 2 – Характеристики порошков вольфрама и молибдена, полученных восстановлением прекурсоров с различным содержанием углерода.

| Характеристики прекурсоров | | | Условия восстановления | | | Характеристики порошков | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| № | Состав | $C_C$, мас,% | T, °C | P, кПа | t, ч | РФА | $C_C$, мас,% | S, $м^2 \cdot г^{-1}$ |
| 1 | $Ca_3WO_6$ | 0,15 | 800 | 10 | 4 | W, $W_2C$ | 0,26 | 18,2 |
| 2 | $Ca_3WO_6$ | 1,15 | 760 | 10 | 5 | W, $W_2C$ | 0,31 | 17,8 |
| 3 | $Ca_3WO_6$ | 1,20 | 780 | 10 | 5 | W, $W_2C$ | 0,65 | 18,1 |
| 4 | $Ca_3WO_6$ | 0,68 | 730 | 5 | 4 | W | 0,09 | 20,2 |
| 5 | $Ca_3WO_6$ | 0,02 | 730 | 5 | 4 | W | 0,03 | 19,8 |
| 6 | $CaMoO_4$ | 0,76 | 730 | 5 | 4 | Mo, $Mo_2C$ | 0,39 | 17,3 |
| 7 | $CaMoO_4$ | 1,20 | 750 | 10 | 4 | Mo, $Mo_2C$ | 0,45 | 15,9 |
| 8 | $CaMoO_4$ | 0,05 | 770 | 15 | 4 | Mo | 0,03 | 16,3 |
| 9 | $CaMoO_4$ | 0,07 | 780 | 15 | 5 | Mo | 0,04 | 16,0 |

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. *Каламазов Р.У., Цветков Ю.В., Кальков А.А.*. Высокодисперсные порошки вольфрама и молибдена. М.: Металлургия, 1988. 257 с.

2. *Lee, J.H., J.C. Jung, Borovinskaya I.P. et al.* // Metals and Materials. 2000. V. 6. №3. P. 73.

3. *Won C.W., Nersisyan H.H., Won H.I., Lee J.H.* // Current Opinion in Solid State and Materials Science. 2010. V. 14, №3–4.P. 53.

4. *Manukyan K., Davtyan D., Bossert J., Kharatyan S.* // Chemical Engineering Journal.. 2011. V. 14. №2. P. 925.

5. *Jiang G., Xu J., Zhuang H., Li W.* // Materials Letters. 2011. V. 65. №19-20. P. 2969.

6. *Гостищев В.В., Химухин С.Н., Теслина М.А., Астапов И.А.* // Вестник Тихоокеанского государственного университета. 2012. № 4. С. 101.

7. *Гостищев В. В., Хосен Ри, Химухин С. Н. и др.* // Литье и металлургия. 2012. №3(67). С. 143.

8. *Zhong, S., Wen Y., Zhong H.* // Powder Technology. 2014. V. 253. P. 128.

9. *Zhong, H. Jianghao L., Xiangong D. et al.* // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2016. V. 54. №1. P. 315.

10. *Орлов В.М., Колосов В.Н.* // Доклады Академии наук. 2016. Т. 468. №3. С. 288.

11. *Колосов В.Н., Мирошниченко М.Н., Орлов В.М.* // Неорганические материалы. 2016. Т. 52. №8. С. 945.

12. *Колосов В.Н., Мирошниченко М.Н., Орлов В.М.* // Неорганические материалы.. 2017. Т.53. №10. С. 1081.

13. *Мирошниченко М.Н., Колосов В.Н., Макарова Т.И., Орлов В.М.* // Известия СПбГТИ(ТУ). 2017. №38. С. 44.

**********

## ЭЛЕКТРОННО-ОПОСРЕДОВАННЫЕ РЕАКЦИИ, ПРОТЕКАЮЩИЕ ПРИ МЕТАЛЛОТЕРМИЧЕСКОМ ВОССТАНОВЛЕНИИ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ВОЛЬФРАМА И МОЛИБДЕНА

**Колосов В.Н., Орлов В.М.**

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия*

*E-mail: tantal@chemy.kolasc.net.ru*

EELECTRONICALLY MEDIATED REACTIONS *OCCURRING* DURING METAL-THERMAL REDUCTION OF OXIDE COMPOUNDS OF TUNGSTEN AND MOLYBDENUM

Kolosov V.N., Orlov V.V.

Обычно реакции восстановления происходят при непосредственном контакте между реагентами. Однако в целом ряде работ показана возможность протекания реакций восстановления без непосредственного физического контакта реагирующих веществ посредством переноса электронов [1-5]. Такие реакции называют электронно-опосредованные реакции» (ЭОР) или как принято называть их в английской литературе «electronically mediated reactions» (EMR).

Суть экспериментов, подтверждающих протекание таких реакций, заключается в следующем: восстанавливаемое вещество и восстановитель в отдельных контейнерах помещают в расплав солей. Контейнеры имеют отверстия, позволяющие реагентам сообщаться с расплавом, а также соединены внешней цепью. При восстановлении гептафторотанталата калия натрием в случае замыкания внешней электрической цепи по ней протекает ток электронов, образовавшихся при ионизации натрия. Они восстанавливают в тигле с гептафторотанталатом ионы тантала до металла. Подтверждением протекания таких реакций является фиксация тока в цепи и то, что порошок металлического тантала образуется непосредственно в контейнере с гептафторотанталатом калия [1]. Возможность протекания ЭОР подтверждена в аналогичных экспериментах по восстановлению $TaCl_5$ магнием [2] и кальцием [3], $Nb_2O_5$ кальцием [4] и $TiO_2$ сплавом Ca-18 мас% Ni [5].

Нами при восстановлении некоторых оксидных соединений молибдена и вольфрама парами магния наблюдалось пространственное разделение продуктов реакции [6]. После восстановления $MoO_3$, $MgMoO_4$, $CaMoO_4$, $WO_3$ и $MgWO_4$ на поверхности реакционной массы, на стенках тиглей выше уровня загрузки и на крышке, прикрывающей контейнер, присутствовали плотные слои отложений чистого оксида магния. Под поверхностным слоем оксида магния при восстановлении $WO_3$ и $MoO_3$ находился практически чистый порошок металла. При восстановлении $MgWO_4$ и $MgMoO_4$ – порошок металла с содержанием MgO, соответствующим его доле в соединении, а после восстановления $CaMoO_4$ – Mo и CaO с небольшой примесью MgO. Разделение продуктов реакции при восстановлении оксидных соединений тугоплавких металлов парами магния нигде ранее в литературе описано не было. Это явление тем более странно, что MgO, образующийся в процессе восстановления, не только характеризуется высокой температурой плавления и низкой упругостью паров, но и находится внутри восстанавливаемой частицы оксида в виде тонких прослоек между частицами металла [7]. Рассмотрение возможных механизмов массопереноса вещества показало, что в случае удаления оксида магния из реакционной массы они не могут быть реализованы [6, 8].

Подтвердить предположение о том, что при восстановлении оксидных соединений молибдена и вольфрама разделение продуктов реакции обусловлено ее протеканием по механизму ЭОР можно, если аналогичное явление будет наблюдаться при восстановлении парами другого металла, например кальция. В этом случае вне реакционной зоны должен присутствовать оксид кальция.

В настоящей работе исследован характер продуктов реакции восстановления оксидных соединений молибдена и вольфрама ($MoO_3$, $WO_3$, $MgMoO_4$, $CaMoO_4$ и $MgWO_4$) парами кальция.

Аппаратура и методика проведения экспериментов аналогичны использованным ранее [6, 8]. Восстановление осуществляли при температуре 800-860°C в вакууме (10 Па) и остаточном давлении аргона 5-10 кПа.

При восстановлении соединений в вакууме разделения продуктов реакций не наблюдалось. В реакционной массе как обычно [9, 10] присутствовали все продукты реакции в стехиометрическом соотношении. Совершенно другая картина была при восстановлении этих соединений в присутствии аргона. После восстановления $WO_3$ и $MoO_3$ на поверхности экранов присутствовал белый налет, а на поверхности реакционной массы слой белого вещества толщиной около 1 мм. По данным рентгенофазового анализа (РФА) они представляли собой оксид кальция. Под слоем CaO находился порошок соответствующего металла. После восстановления $CaMoO_4$ на поверхности экрана, стенках тигля и поверхности реакционной массы также наблюдалось белое вещество, представляющее собой оксид кальция. Реакционная масса под слоем CaO представляла собой порошок молибдена, содержащий оксид кальция, входивший в состав соединения.

Несколько другая картина наблюдалась при восстановлении в тех же условиях вольфрамата и молибдата магния. И в этом случае слои на стенках тиглей выше уровня загрузки и на поверхности экранов представляли собой оксид кальция. В то же время, верхний слой толщиной около 1 мм на поверхности реакционной массы состоял из смеси CaO и MgO примерно в равном массовом отношении. Под этим слоем находился порошок металла (Mo или W) с примесью CaO и MgO. Наличие оксида магния в корке на поверхности реакционной массы, по-видимому, обусловлено тем, что в процессе взаимодействия $MgMoO_4$ и $MgWO_4$ с парами кальция протекают реакции обмена:

$$MgMoO_4 + Ca = CaMoO_4 + Mg, \quad \Delta H^0_{298} = -140{,}6 \text{ кДж·моль}^{-1} \qquad (1)$$

$$MgWO_4 + Ca = CaWO_4 + Mg, \quad \Delta H^0_{298} = -113{,}0 \text{ кДж·моль}^{-1} \qquad (2)$$

Возможность таких реакций подтверждается данными РФА реакционной массы при неполном восстановлении прекурсоров в условиях недостаточного времени выдержки. В этих случаях в ней присутствует значительное количество $CaMoO_4$ и $CaWO_4$, образовавшихся в результате реакции обмена. Образовавшийся в ходе реакции металлический магний испаряется из реакционной массы и конденсируется на ее поверхности, участвуя в ЭОР восстановления. Поэтому наряду с оксидом кальция в слое оксида на поверхности реакционной массы присутствует значительное количество MgO.

Отсутствие тугоплавкого оксида металла восстановителя в структуре образующихся в процессе восстановления частиц порошка металла подтверждается аномальной по отношению к процессам, в которых ЭОР не имеет места [9, 10], зависимостью удельной поверхности порошка от условий восстановления. По данным работ [9, 10] при уменьшении скорости поступления паров магния за счет повышения давления в реакторе удельная поверхность порошка увеличивается. При восстановлении рассмотренных нами оксидных соединений молибдена и вольфрама наблюдается обратная картина.

С точки зрения переноса заряда все исходные реагенты при высокой температуре представляют собой электропроводящую среду, способную обеспечить перенос электронов. Вольфраматы и молибдаты являются смешанными электронно-ионными проводниками, а оксиды $WO_3$ и $MoO_3$ - полупроводники *n*-типа. Таким образом, имеется замкнутая цепь, включающая реагирующие вещества и металлические детали аппаратуры, обеспечивающая перенос электронов. Находящиеся в парообразном состоянии атомы восстановителя, сталкиваясь со стенками контейнера, его крышкой и поверхностью восстанавливаемого материала отдают электроны, которые по цепи поступают в зону реакции и восстанавливают ион металла. Для соблюдения электронейтральности ион кислорода должен переместиться к иону металла восстановителя. Переносчиком иона кислорода в определенных условиях, которые обеспечиваются высоким тепловым эффектом реакции восстановления рассмотренных оксидных соединений, становится среда инертного газа. Так образуются наблюдаемые в эксперименте отложения слоев оксида восстановителя вне зоны реакции. Следует отметить, что расстояние, на которое переносится ион кислорода, в значительной степени зависит от температуры в реакторе. В случае восстановления при температуре 860 °С небольшой слой оксида магния наблюдался даже на внешней стороне контейнера, толщина слоя на поверхности загрузки была незначительной. При температуре восстановления 800 °С и ниже основной слой оксида восстановителя находился в виде корки на поверхности реакционной массы и лишь незначительная его часть присутствовала на стенках контейнера. Полное восстановление материала в этом случае также свидетельствует в пользу протекания процесса по механизму электронно-опосредованной реакции, т.к. пары восстановителя не могут пройти через плотную корку оксида на поверхности реакционной массы.

*Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ, проект 18-03-00248 А.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. *Yoon J. S., Kim B. I.* // Metals and Materials International. 2007. V. 13. №2. P. 177.
2. *Park I., Okabe T. H., Waseda J.* // J. Alloys and Compounds. 1998. V.280. Iss. 1-2. P. 265.
3. *Park I., Okabe T. H., Lee O.Y. et al.* // Materials Transactions. 2002. V. 43, №8. P. 2080.
4. *Okabe T. H., Park I., Waseda J.Y* // J. Alloys and Compounds. 1999. V.288. №1-2. P. 200.
5. *Park I., Abiko T., Okabe T. H. // Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2005. №2-4. P. 410. .
6. *Орлов В.М., Колосов В.Н.* // Доклады Академии наук. 2016. т. 468. С. 288.
7. *Müller R., Bobeth M., Brumm H. et al.* // Int. Journal Materials Research. 2007. V. 98. № 11. P. 1138.
8. *Колосов В.Н., Мирошниченко М.Н., Орлов В.М.* // Неорган. материалы. 2016. Т. 52. №8. С. 845.
9. *Орлов В.М., Крыжанов М.В., Калинников В.Т.* // Доклады Академии наук.. 2014. Т. 457. С. 555.
10. *Орлов В.М., Крыжанов М.В., Калинников В.Т.* // Доклады Академии наук. 2015. Т. 465. С. 182.

**********

# ПРИМЕНЕНИЕ ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ОКИСЛЕННЫХ ПОРОШКОВ ГИДРИДА ТИТАНА

**Коршунов К.В., Царев М.В., Мокрушин В.В., Шаповалов А.М., Забавин Е.В.**

*Российский федеральный ядерный центр – Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики, г. Саров Нижегородской обл., Россия*

tsarev@dep19.vniief.ru

APPLICATION OF IMPEDANCE SPECTROSCOPY TO STUDY OXIDIZED POWDERS OF TITANIUM HYDRIDE

Настоящая работа посвящена исследования электропроводящих свойств порошков гидрида титана, окисленных кислородом воздуха в различных режимах с целью создания на поверхности частиц оксидных и оксогидридных покрытий, повышающих термостойкость гидрида. При этом для определения вклада величин сопротивлений оксидных и оксогидридных покрытий на частицах, а также сопротивления зерен частиц в величину общего сопротивления порошков в данной работе был применен метод импедансной спектроскопии.

Объектом исследования в данной работе являлся коммерческий порошок гидрида титана марки ГТ со средним размером частиц 7 мкм, определенным микроскопическим методом. С целью создания на поверхности частиц оксидных и оксогидридных покрытий различной толщины отдельные пробы исходного порошка по аналогии с работами [1,2] подвергались предварительному окислению кислородом воздуха в различных режимах. Импеданс окисленных порошков измерялся в процессе ступенчатого сжатия с использованием специально разработанного и запатентованного контактного устройства [3,4], позволяющего работать с порошками в условиях инертной среды.

В качестве примера на рис. 1 приведены годографы импеданса, полученные для порошков, окисленных при температурах 460°C (a) и 520°C (b) в течение одного часа. Стрелками показаны направления увеличения плотности сжимаемого образца (ρ) и частоты переменного тока (ω), протекающего через образец. Как видно из рисунка, годографы импеданса, полученные для одного и того же порошка при разных плотностях, имеют вид полуокружностей, отсекающих отрезки на оси абсцисс. Аналогичная форма годографов характерна для всех порошков, исследованных в данной работе. При этом с увеличением степени уплотнения наблюдается закономерное уменьшение диаметра полуокружности и сдвиг правой (низкочастотной) составляющей годографа влево по оси абсцисс. При этом отрезок, отсекаемый на этой оси левой (высокочастотной) составляющей годографа, остается практически постоянным при любых значениях плотности. С ростом температуры окисления численные значения импеданса порошков возрастают, однако, форма годографов остается неизменной.

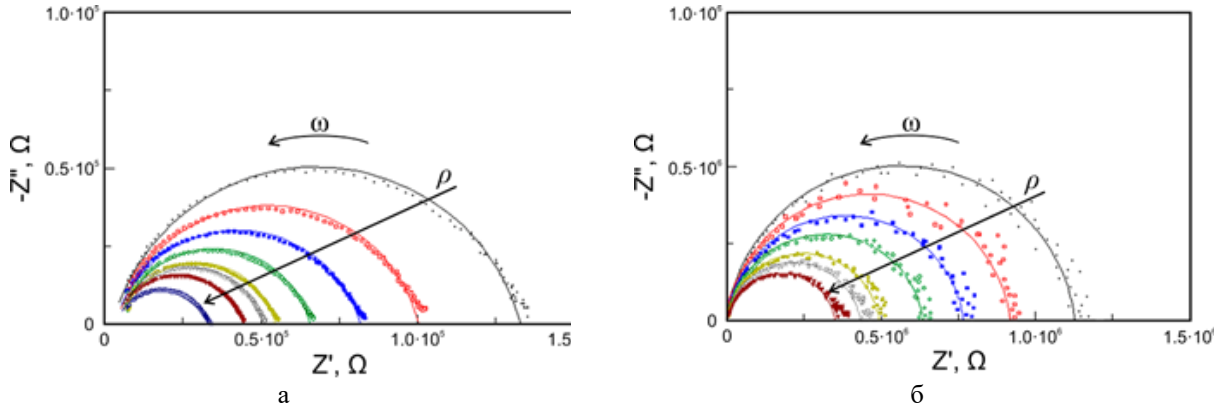
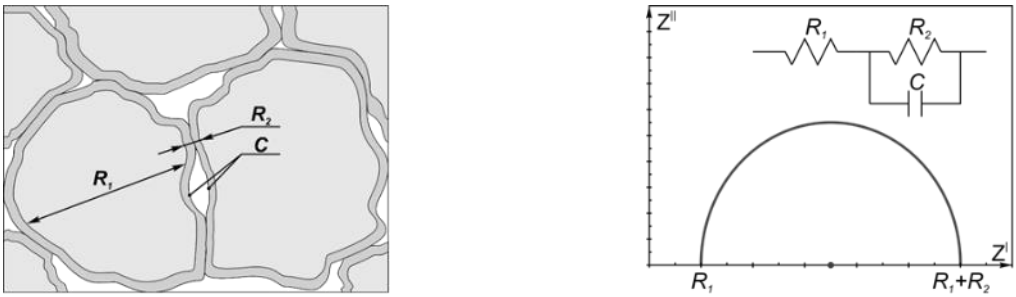



Рис. 1 - Годографы импеданса порошков гидрида титана, окисленных при температурах 460ºC (а) и 520ºC (б)
в течение 1 часа; стрелками показаны направления увеличения частоты переменного тока (ω) и плотности порошка при сжатии (ρ)

При выборе эквивалентной электрической схемы, необходимой для обработки полученных данных, было принято во внимание, что исходный гидрид титана хорошо проводит электрический ток, а пленка на поверхности его частиц в данном случае представляет собой смесь плохопроводящих оксидов и оксогидридов титана различного химического состава [5]. Это позволило упрощенно рассматривать структуру окисленных порошков в виде, представленном на рис. 2а. В данном случае

активное сопротивление *R1* отвечает за объемное сопротивление зерен частиц гидрида, имеющих металлическую проводимость; *R2* соответствует сопротивлению плохопроводящих межчастичных прослоек, а *C* представляет собой электрическую емкость, образующуюся между частицами порошка, поверхность которых в данном случае играет роль обкладок конденсатора. Использованная эквивалентная электрическая схема, а также отвечающий ей годограф импеданса, близкий по форме к экспериментально полученным нами годографам, приведены на рис. 2б.




а б

Рис. 2 - Модель структуры окисленных порошков гидрида титана (а), и соответствующие ей эквивалентная электрическая схема и годограф импеданса (б)

Обработка результатов измерений позволила получить численные значения параметров выбранной эквивалентной схемы, и оценить вклад сопротивления зерен частиц *R1* и сопротивления межчастичных контактов *R2* в общее сопротивление порошка (рис. 3). Как видно из рисунка, *R1* остается приблизительно постоянным как при разных степенях уплотнения, так и при различных температурах окисления исходного порошка. В то же время *R2*, определяемое, в том числе, толщиной и сплошностью экранирующего покрытия, закономерно возрастает с ростом температуры окисления, и, тем самым, обуславливает рост общего сопротивления системы. Также из рисунка следует, что при «низких» температурах окисления, несмотря на сильные различия в электрической проводимости гидрида титана и образующихся при его окислении фаз различного химического состава, вклад *R1* и *R2* в общее сопротивление системы соизмерим между собой. В то же время, с ростом температуры окисления отношение *R2*/*R1* заметно возрастает, и при 540°C достигает уже трех порядков величины.

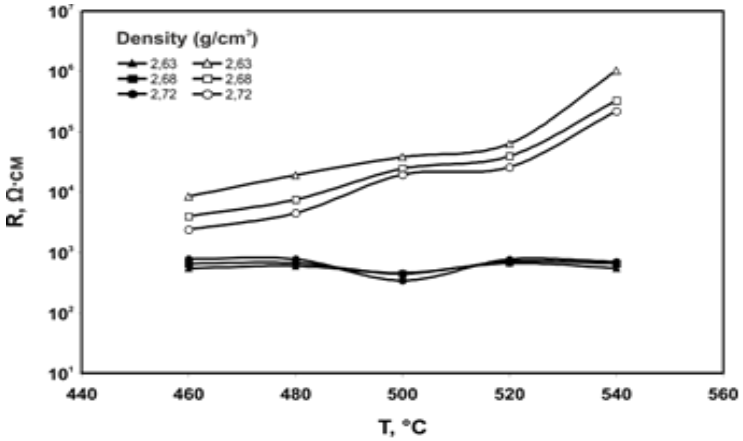



Рис. 3 - Зависимости логарифма сопротивления зерен частиц *R1* (черные значки) и логарифма сопротивления межчастичных контактов *R2* (белые значки) окисленных порошков гидрида титана от температуры окисления *T* при фиксированных значениях плотности образцов

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. A. Kennedy and V. Lopez, Mater. Sci. Eng. A, 2003, 357 (1-2), 258-263.
2. B. Matijasevic-Lux et al., Acta Mater., 2006, 54 (7), 1887-1900.
3. А. Шаповалов и др., Патент РФ #2456994, приоритет 06.11.2013.
4. K. Korshunov et al. J. Alloys Compd., 2015, 645, 140-143.
5. Yu. Malov et al., Zh. Neorg. Khim., 1994, 39 (1), 15-17.

**********

# ОКСИДЫ МЕДИ ПОЛУЧЕННЫЕ В ПЛАЗМЕ ИМПУЛЬСНОГО ВЫСОКОВОЛЬТНОГО РАЗРЯДА

**Курявый В. Г., Устинов А.Ю., Ткаченко И. А., Квач А. А., Савченко Н.Н.**
*Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия*
kvg@ich.dvo.ru

COPPER OXIDES OBTAINED IN THE PLASMA OF A PULSED HIGH-VOLTAGE DISCHARGE

Kuryavyi V.G., Ustinov A. Yu., Tkachenko I. A., Kvach A.A., Savchenko N.N.

Оксиды меди активно изучаются в последние годы различными исследователями в связи с тем, что они входят в состав большинства высокотемпературных сверхпроводников. Продолжается изучение фотоэлектрических, термоэлектирических, каталитических, магнитных свойств оксидов меди полученных различными методами, имеющих различное структурное и морфологическое строение, синтезированных в индивидуальном виде и в составе композитов с оксидами других металлов. В данной работе сообщаются о синтезе оксидов меди в плазме импульсного высоковольтного разряда. Оксиды образовывались на концах тонких медных электродов, в форме сферических гранул диаметром 0.5 – 1.5 мм, при приложении к электродам импульсного высоковольтного напряжения, после возникновения между ними плазменного шнура. Строение образцов изучено методами ЭСМ, РФА, РЭС, ДСК. Образцы проявляют терморезестивные, термоэлектрические, фотокаталитические свойства. Наблюдалось образование пузырьков газа на поверхности размещенных в воде гранул при их освещении солнечным светом. По видимому, под действием света, на поверхности гранул происходит разложение молекул воды. Непосредственно в плазме изготовлены термосопротивления и источики термо - ЭДС. Собран источник фото-ЭДС, функционирующий в видимом диапазоне света. Разработан и собран источник фото-ЭДС с нулевой точкой, при освещении которой отсутствует ЭДС, а при отклонении пятна освещения от этой точки в разные стороны возникает ЭДС разной полярности. Для гранул наблюдались необычные полевые зависимости магнитной восприимчивости (M(H)), с наличием ряда пикообразных изменений – рис. 1а. Для порошка, полученного после растирания гранул в ступке, наблюдались необычные температурные зависимости магнитной восприимчивости (M(T)) с заходом её значений, при понижении температуры, в диамагнитную область и затем со скачкообразным переходом при T~ 150 K из диамагнитного состояния в парамагнитное (рис. 1 б). По данным ЭСМ образцы имеют слоистое строение. Можно предположить, что особенности зависимостей M(H) и M(T) отражают процессы происходящие в переходных областях разделяющих слои.

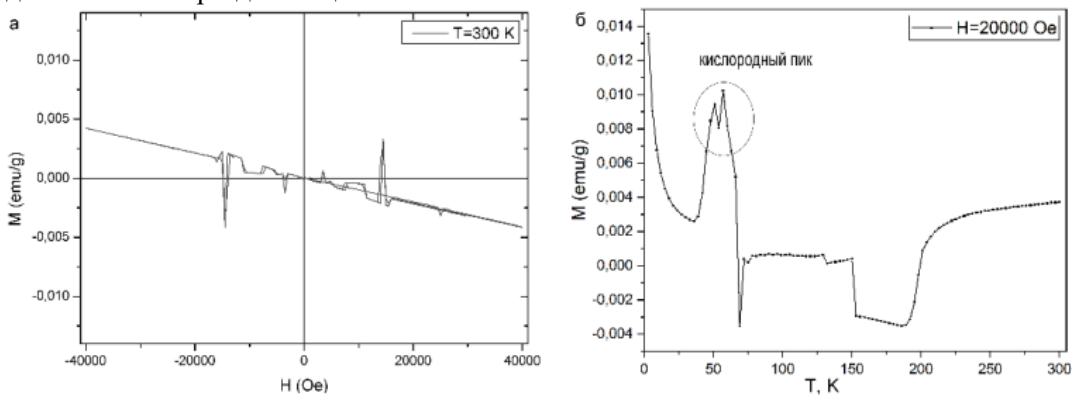



Рис. 1 Полевые (а) и температурные (б) зависимости магнитной восприимчивости образцов.

Отожженный при 700°C образец был испытан на конверсию CO в $CO_2$, достигнута температура полуконверсии равная 250° C.

Обнаружено, что в отожженных на воздухе образцах содержится большее количество CuO, в отличие от не отожженных образцов, где содержится в основном $Cu_2O$.

При использовании в качестве электродов проволоки состоящей из сплава меди, никеля и марганца получен композитный материал из оксидов меди, оксидов никеля и оксидов марганца. Из данных калориметрии выявлено, что в таком материале внутри температурного диапазона существования несоизмеримой антиферромагнитной фазы, характерной для оксида меди CuO, образец претерпевает несколько дополнительных изменений своего состояния.

Примененный метод является перспективным для получения композитов содержащих оксиды

меди и оксиды других металлов, простым способом, путем подбора составов электродов. Отжиг образцов позволяет изменять степень окисления оксидов и их относительное содержание.

**********

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ ПРИ ГИДРИРОВАНИИ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ТИТАНА, МЕТОДОМ АКУСТИЧЕСКОЙ ЭМИССИИ

**Кузнецов А.А., Кунавин С.М., Бережко П.Г., Жилкин Е.В., Царев М.В., Ярошенко В.В., Мокрушин В.В., Юнчина О.Ю., Митяшин С.А.**

*Российский федеральный ядерный центр – Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики, г. Саров Нижегородской обл., Россия*

tsarev@dep19.vniief.ru

APPLICATION OF ACOUSTIC EMISSION METHOD TO STUDY METALLIC TITANIUM HYDROGENATION PROCESS

В работе исследованы изменения, происходящие с металлами при гидрировании, которые сопровождаются возникновением сигналов акустической эмиссии высокой амплитуды (см., напр., [1-6]). Объектами исследования являлись образцы титана, находящегося в различном исходном состоянии: в виде крупных кусков йодидного титана размером ~20 мм; в виде титановой губки с характерным размером кусков ~10 мм и в виде мелкодисперсного порошка, изготовленного из этой губки, размер частиц которого составлял менее ~40 мкм. В работе исследовалась кинетика взаимодействия указанных материалов с водородом, регистрировались сигналы акустической эмиссии, сопровождающие процесс гидрирования, а также исследовалась структура образцов до и после гидрирования с помощью электронного микроскопа.

Обработка полученных данных позволила получить зависимости квадрата амплитуды сигнала акустической эмиссии от величины атомного отношения [H]/[Ti] в твердой фазе, приведенные на рис. 1. Эти зависимости свидетельствуют, что выраженную акустическую активность, заметно превышающую уровень фонового сигнала, все исследуемые образцы проявляли не на начальной стадии реакции, а только при достижении некоторой степени насыщения титана водородом. При этом во всех опытах максимальное значение квадрата амплитуды сигнала акустической эмиссии для йодидного титана достигалось при меньшем отношении [H]/[Ti] по сравнению с титановой губкой, и, тем более, порошком титана.

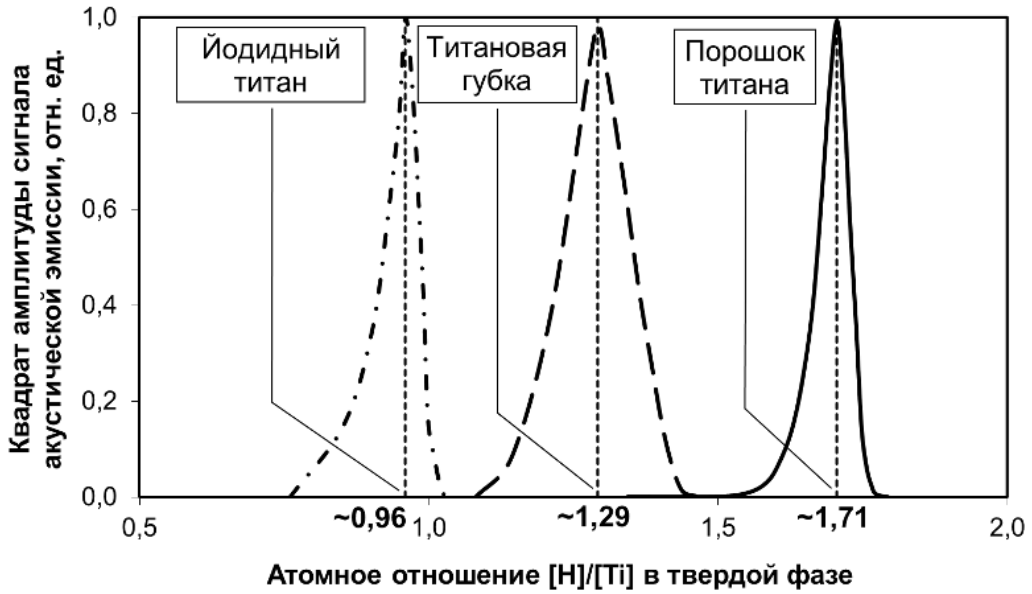



Рис. 1 – Характерные зависимости квадрата амплитуды сигнала акустической эмиссии от величины атомного отношения [H]/[Ti] в твердой фазе при гидрировании йодидного титана, титановой губки и полученного из нее порошка

Анализ электронно-микроскопических изображений исследуемых образцов позволил заключить, что наиболее вероятной причиной возникновения акустических сигналов высокой амплитуды

является образование трещин в гидрируемых образцах вследствие нарастания внутренних напряжений, вызванных структурными изменениями в материале. При этом полученные результаты свидетельствуют, что характерные размеры образующихся трещин сопоставимы с характерными размерами частиц гидрируемых образцов (рис. 2).

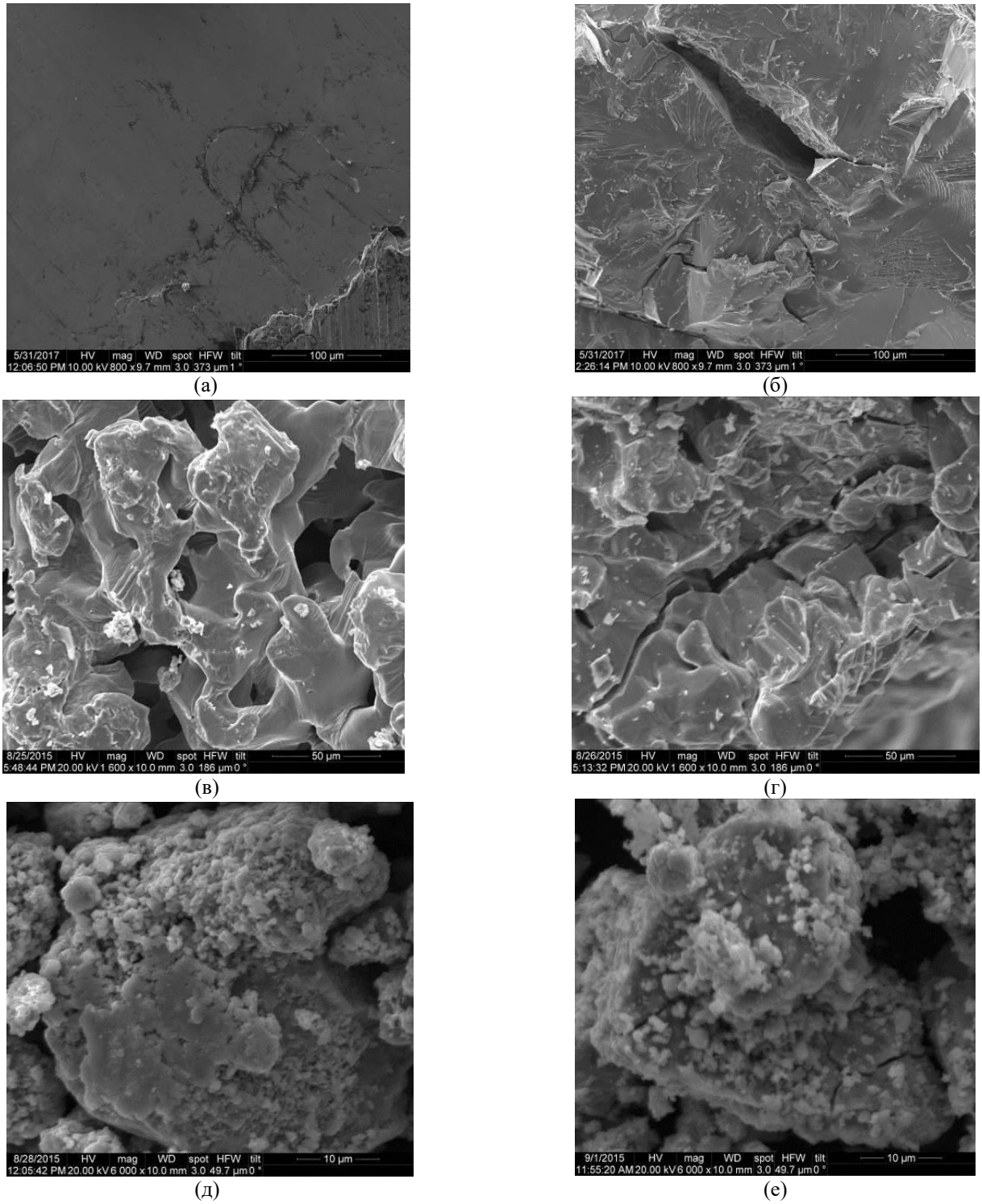



Рис. 2 – Характерные электронно-микроскопические изображения йодидного титана (а, б), титановой губки (в, г) и полученного из нее порошка (д, е) до и после гидрирования соответственно

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. I. Hiroshi et al. J. Alloys Compd., 2007, 446–447, 681-686.
2. S. Didier-Laurent et al. Power Sources, 2008, 179 (1), 412-416.
3. A. Etiemble et al. Int. J. Hydrogen Energy, 2014, 39 (19), 10169-10174.
4. E. Merson et al. J. Alloys Compd., 2015, 645, 460-463.

5. Y. Yiliang et al. Mater. Sci. Eng., A. 2016, 655, 277-282.
6. A. Kuznetsov et al. Int. J. Hydrogen Energy, 2017, 42, 22628-22632.

**********

**EVOLUTION OF STRUCTURAL NANOSIZED REGIONS OF PMN - RELAXOR FERROELECTRICS AT LOW TEMPERATURES**

**Lebedinskaya A.R.**
*Southern Federal University, 344090, Rostov-on-Don, Russia*
*lebed1989@rambler.ru*

Despite the nearly half-century period of the study of lead magnesium niobate, which is a representative of the class of disordered ferroelectric relaxors, many functional properties of PMN lead magnesium niobate require further careful study, since the nature of the properties is still unclear.

The determination of the atomic structure of PMN and its temperature changes below the temperature of the ferroelectric relaxor phase transition makes it possible to carry out an analysis of the correlations of the PMN structural state in the ferroelectric relaxor phase with the manifest macroscopic properties (electrophysical, optical, elastic, etc.).

The revealed features of the nature of the low-temperature structure change in a given compound can be used to create materials with predetermined physical properties.

In this paper, the method of classical X-ray diffraction analysis to refine the atomic structure of the PMN crystal in combination with computer simulation was successfully applied. Later it can be applied to the study of other materials (high-temperature superconductors, materials with colossal magnetoresistance, etc.).

At the initial stage of refinement of atomic parameters, it was assumed that the PMN crystal retains Pm3m symmetry at low temperatures and the atoms are in ideal positions of the perovskite structure. For all atoms, the values of the Debye-Waller factors were calculated in an isotropic approximation. At temperatures 203, 183, and 103 K, an additional refinement of the Debye-Waller factors of lead atoms in the anisotropic approximation was carried out.

As a result of the refinement of the structural parameters, the Debye-Waller factor of lead atoms PMN in this approximation turned out to be anomalously large in comparison with the values of the Debye-Waller factor calculated for other atoms in PMN. A similar situation was earlier observed in other oxide lead-containing perovskites, demonstrating their relaxor properties [1, 2].

The values of the Debye-Waller factors obtained by us for PMN atoms agree with the results of other studies. An introduction to the refined structural model of the Debye-Waller factor anisotropy (the second-rank tensor) for lead atom led to a decrease in the R-factor values at all the temperatures studied. The refinement was first carried out on the selected groups of reflections sensitive to the variation of the thermal parameters, and then along the entire array of experimental values of the structural amplitudes.

According to the results of the study, the following conclusion can be drawn: within the framework of the adopted structural model: large values of the Debye-Waller factors are characteristic for lead atoms in relaxors, which indicates a possible disorder in the displacements of these atoms.

The absence of ordering of atomic displacements of lead can be indirectly related to the lack of ordering in the local environment of the lead atom by Mg / Nb atoms, that is, to indicate the absence of ordering in the B sublattice. Indeed, if such an ordering of the atoms would take place, then, when ordering Mg and Nb atoms of the 1: 1 type, additional reflections should be present in the X-ray and neutron diffraction, which is indeed the case. is fixed experimentally [3].

Obviously, at low temperatures the free motion of the ions Mg and Nb, which could result in ordering in the B sublattice by analogy with the behavior of atoms in melts, is absent. One can speak only of the ordered displacements of atoms in PMN, as the reason for the appearance of superstructural reflexes [4].

Further refinement of the atomic parameters in the PMN makes it possible to name the coordinated rotations of the oxygen octahedra as the main reason for the observed superstructural reflections. If the correlation of such octahedron rotations occurs in bounded crystal fragments (up to 10 nm), then it is extremely difficult to observe the corresponding superstructural reflections in X-ray diffraction due to the smallness of the atomic scattering functions of oxygen atoms in comparison with its values of heavier Pb, Mg, Nb atoms.

REFERENCES:

1. E.Prouzet , E Husson, N.Mathan , A.Morell J.Phys. : Condens. Matter, 1992, 5, 4889-4902.

2. R.Kolesova, M.Kupriyanov Phase Transitions, 1993, 45, 271-276.
3. U.Kenji Relaxor ferroelectric devices. Ferroelectrics, 1994, l51,.321-330.
4..A.R.Lebedinskaya, M.F Kupriyanov. *Phase Transitions,* 2002, 75, 289-299.

**********

## КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЕ ТРИЭТОКСИСИЛАНА В ПРИСУТСТВИИ ИОННО-ОБМЕННЫХ СМОЛ

**Макаров Д.А., Воротынцев А.В., Петухов А.Н.**
*Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева*
*dm.makarov.lmcp@gmail.com*

## CATALYTIC DISPROPORTIONATION OF TRIETHOXYSILANE OVER ION-EXCHANGE RESINS

Makarov D.A., Vorotyntsev A.V., Petukhov A.N.

In order to study triethoxysilane catalytic disproportionation over ion-exchange resins, ion-exchange resins bearing chloride, fluoride, hydroxyl and methoxy anions were synthesized and characterized. The reaction was studied under liquid phase conditions using Gas Chromatography – Mass Spectroscopy and Diffuse IR Spectroscopy methods. The mechanism of the disproportionation of triethoxysilane over ion-exchange resins that includes nucleophilic attack of anion on the thriethoxysilane molecule step was proposed.

Основным способом получения поликристаллического кремния на данный момент является Сименс-процесс. Он имеет несколько недостатков, в том числе: высокую энергоёмкость, высокий класс опасности, необходимость больших капитальных вложений для создания производства, трудности в получении кремния высокой степени чистоты [1]. Альтернативой данному методу получения кремния является газофазное температурное разложения силана и осаждение выделяющегося элементного кремния на подложку [2]. Перспективным способом получения силана является каталитическое диспропорционирование триэтоксисилана над ион-обменными смолами.

С целью изучения механизма реакции и ключевых факторов, влияющих на её скорость были синтезированы различные ионно-обменные смолы на основе промышленно используемых смол, а также сополимеров дивинилбензола и хлорметилстирола, содержащие различные пары катион-анион. Полученные смолы были исследованы методами ИК-спектроскопии, элементного анализа, сканирующей электронной микроскопии, порометрии. Было изучено каталитическое диспропорционирование триэтоксисилана в присутствии анион-обменных смол, содержащих хлорид-, фторид-, гидроксид-, метокси-анионы, в жидкофазных условиях, определены кинетические характеристики реакции. На основе данных, полученных методами газовой хроматографии – масс-спектрометрии и диффузионной ИК-спектроскопии, был предложен механизм диспропорционирования триэтоксисилана в присутствии ионно-обменных смол, включающий нуклеофильную атаку аниона на молекулу триэтоксисилана с образованием анионного пятикоординационного комплекса кремния.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00914*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Braga, A.F.B New processes for the production of solar-grade polycrystalline silicon: A review // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2007. – №. 92 (4). – С. 418-424.
2. Low cost solar array project. Feasibi1ity of the Si1ane Process for Producing Semiconductor-Grade Si1icon // New York: Union Carbide Corporation, 1979. – 364 с.

**********

## ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ ВЫСОКОСКОРОСТНОМ ДЕФОРМИРОВАНИИ НАНОМАТЕРИАЛОВ

**Малашенко В.В.** [1,2]
[1]*Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина, Донецк, Украина*
[2]*Донецкий национальный университет, Донецк, Украина*
*malashenko@donfti.ru*

## SURFACE EFFECTS AT HIGH STRAIN-RATE DEFORMATION OF NANOMATERIALS

Механические свойства материалов в значительной степени определяются характером взаимодействия дислокаций с локальными барьерами, создаваемыми точечными дефектами. Исследованию влияния точечных дефектов, хаотически распределенных в объеме кристалла, на динамику дислокаций посвящены работы [1-4]. Однако при изучении нанокристаллов особый интерес представляет вопрос о торможении дислокаций точечными дефектами поверхности, поскольку именно поверхность нанообъекта оказывает огромное влияние на формирование его свойств. В настоящей работе показано, что в результате действия сил изображения формируется приповерхностный слой, внутри которого влияние примесей может быть существенным, а за его пределами оно резко спадает. При деформировании с высокой скоростью толщина этого слоя равна $d = \rho c b^2 / \dot{\varepsilon}$, где $c$ - скорость звука, $\rho$ - плотность подвижных дислокаций, $b$ - модуль вектора Бюргерса, $\dot{\varepsilon}$ - скорость пластической деформации. Численные оценки показывают, что толщина данного слоя может составлять от нанометра до нескольких десятков нанометров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. R. F. Smith, J. H. Eggert, R. E. Rudd, D. C. Swift, C. A. Bolme. // J. Appl. Phys. 2011, 110, 123515(1–11).
2. V.V. Malashenko. Physica B: Phys. Cond. Mat. 2009, 404, 3890–3892.
3. В.В. Малашенко. ФТТ, 2016, 58, 1973–1976.
4. В.В. Малашенко. ЖТФ, 2017, 87, 791–792.

**********

## ВЛИЯНИЕ ПОПЕРЕЧНО-ВИНТОВОЙ ПРОКАТКИ НА ОДНОРОДНОСТЬ СВОЙСТВ СПЛАВА TiNi

**Маркова Г. В., Володько С. С., Касимцев А. В., Шуйцев А. В., Бубнёнков Б. Б.**

*Тульский государственный университет (ТулГУ), Тула, Россия*

*galv.mark@rambler.ru*

INFLUENCE OF HELICAL ROLLING ON THE HOMOGENEITY OF THE PROPERTIES OF TiNi-BASED ALLOY

Markova Galina Viktorovna, Volodko Sergey Sergeevich, Kasimtsev Anatoly Vladimirovich, Shuytsev Alexander Vladimirovich., Bubnenkov Bogdan Borisovich

The effect of helical rolling on the homogeneity of the structure and properties on the diameter of the deformed TiNi rod has been investigated. It found that helical rolling leads to the formation of pores in the central part of the billet. It also found that the uniform structure in helical rolling observed at a degree of deformation of 55%.

Из группы материалов, обладающих эффектом памяти формы, сплавы TiNi демонстрируют наилучшие функциональные и механические свойства. В настоящие время основными методами получения бинарных сплавов TiNi являются вакуумно-индукционная и вакуумно-электродуговая плавки. Вследствие образования вторичных фаз типа $Ti_2Ni$ и $TiNi_3$ при кристаллизации расплава снижается уровень функциональных и механических свойств. Процессы ликвации с применением технологий литья особенно выражены при получении заготовок большого объема (массой более 1 кг). Альтернативным способом производства никелида титана является порошковый гидридно-кальциевый метод. В опубликованных ранее работах показано, что этим методом можно получить порошки TiNi и компактные заготовки из них массой более 1 кг, гомогенные по химическому и фазовому составам. Спеченные заготовки из гидридно-кальциевых порошков, как правило, обладают пористостью, которая может быть устранена путем пластической деформации.

Спекание гидридно-кальциевых порошков проводили в вакууме (глубина вакуума $10^{-5}$мм рт.ст.). В дальнейшем заготовка была подвергнута пластической деформации в трехвалковом прокатном стане при температуре деформации 1000 °С. Начальный диаметр заготовки 33 мм, конечный – 15 мм, прокатка происходила в 4 стадии (ε=9, 27, 45, 55 %). Измерение микротвердости проводили на микротвердомере ПМТ-3 в соответствии с ГОСТ 9450-76 по диаметру образцов, вырезанных из прутков после каждого прохода. На каждом расстоянии от торца проводилось 3 параллельных измерения микротвердости. Структуру и фазовый состав исследовали с помощью металлографического и рентгеноструктурного анализа на дифрактометре ДРОН-3 в $CuK_\alpha$ -

излучении.

Фазовый состав образцов с различной степенью деформации представлен в таблице 1.

Таблица 1 - Фазовый состав TiNi после винтовой прокатки

| № образца | Состояние | Фазовый состав, % | Параметр решетки B2 фазы, ангстрем |
|---|---|---|---|
| 1 | спекание | B2 - 100 | 3,008 |
| 2 | I проход (ε = 9 %) | B2 - 100 | 3,009 |
| 3 | II проход (ε = 27%) | B2 - 100 | 3,009 |
| 4 | III проход (ε = 45 %) | B2 - 100 | 3,008 |
| 5 | IV проход (ε =55 %) | B2 -90<br>R - 10 | 3,009 |

Появление R-фазы при достижении степени деформации ε = 55 % обусловлено, видимо, смещением температур мартенситного превращения под действием внешних напряжений согласно уравнению Клайперона-Клаузиуса.

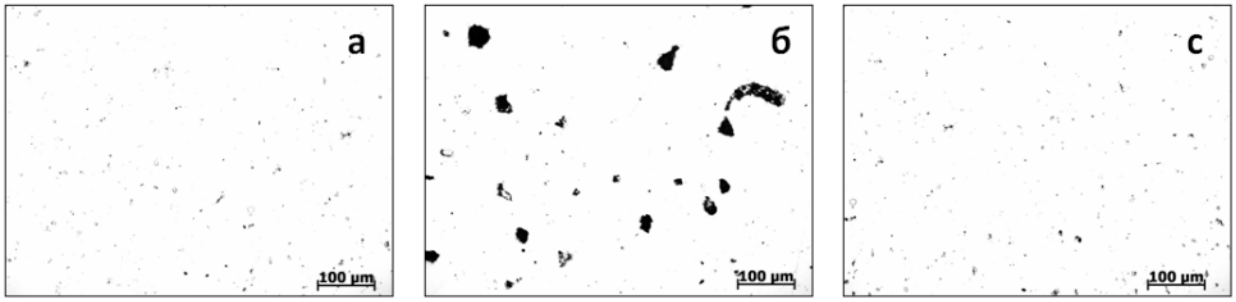



Рис. 1. Пористость TiNi после 4 прохода (ε = 55 %): а, б – периферия; с – сердцевина прутка. ×200

На рисунке 1 показана пористость TiNi, полученная на периферии и в сердцевине образца, вырезанного из деформированного прутка (ε = 55 %). Ясно видно, что в центральной части количество пор гораздо выше, чем в краевых зонах. Данный эффект связан с особенностями типа деформации в трехвалковом прокатном стане. В сердцевине проката возникают растягивающие напряжения, что способствует образованию пор и разрыхлению осевой зоны.

На рисунках 2а и 2б показано изменение микротвердости по диаметру заготовки после 1 и 4 проходов. На рисунке 2а явно заметно, что по мере приближения к центральной части заготовки, микротвердость постепенно снижается, а к поверхности возрастает. С увеличением степени деформации до 55 % на кривой микротвердости (рис. 2б) не обнаружено никаких провалов. Это означает, что на 4 проходе при прокатке в трехвалковом прокатном стане пруток TiNi равномерно деформируется по всему сечению. Об однородности структуры по диаметру деформированного прутка можно судить по распределению дисперсии микротвердости вдоль диаметра заготовки (рис 2а и 2б), а также по средней дисперсии микротвердости после каждого прохода (рис. 2с). Стоит отметить снижение дисперсии микротвердости по диаметру на четвертом проходе по сравнению с первым (рис. 2а и 2б) и уменьшение средней дисперсии микротвердости с увеличением степени деформации (рис. 2с). Это показывает, что при каждом последующем проходе в деформацию вовлекаются все более глубокие слои металла заготовки и после 4-го прохода (ε=55 %) все сечение прутка продеформировано одинаково.

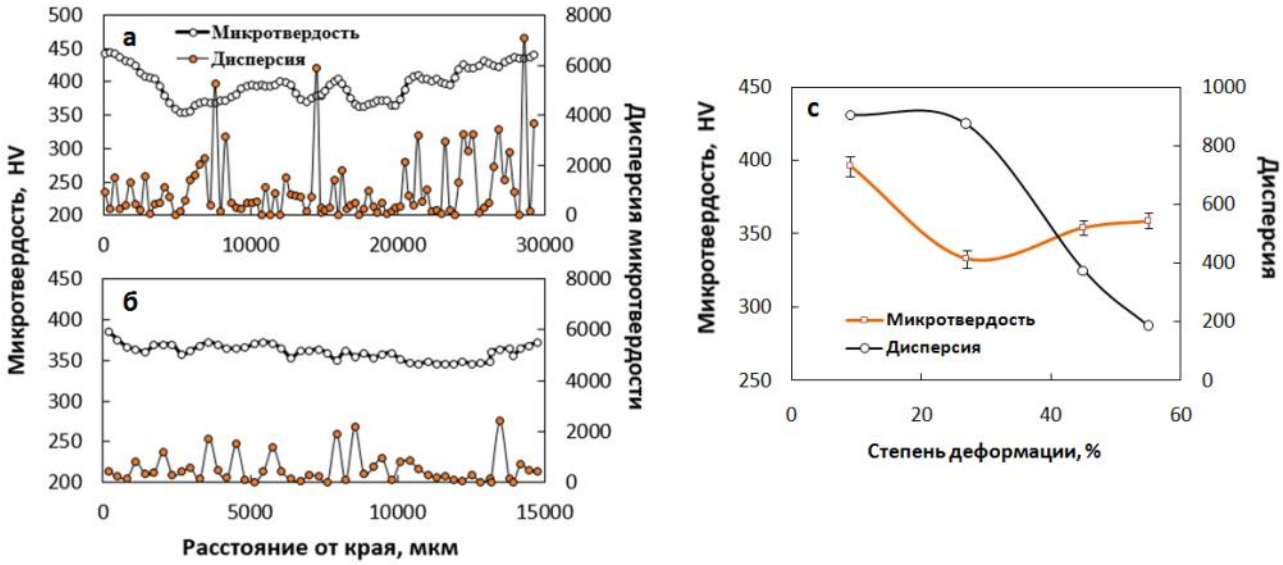



Рис. 2. Изменения микротвердости деформированных заготовок:
а - ε = 9 %; б - ε = 55 %; с – средние значения HV и дисперсии микротвердости на каждом этапе деформации

По результатам проведенных исследований показано:

i – Деформация методом поперечно-винтовой прокатки (ε=55 %) приводит к повышению температуры мартенситного превращения и формированию R-фазы.

ii – С увеличение степени деформации структура порошкового сплава TiNi становится более однородной, о чем свидетельствует снижении дисперсии микротвердости и при достижении степени деформации в 55 % в трехвалковом прокатном стане порошковая заготовка TiNi равномерно деформируется по всему сечению.

iii – Поперечно-винтовая прокатка способствует образованию пор в сердцевине деформированной заготовки.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №17-03-00360*

**********

## СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФОТОАНОДОВ НА ОСНОВЕ ПЛЕНОК ZNO(AL), ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

**Мартынова Н.А.**
Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия
natalia.nn21@gmail.com

STRUCTURE AND OPTICAL PROPERTIES OF PHOTOANODES BASED ON ZNO(AL) FILMS OBTAINED BY ELECTROCHEMICAL METHODS

Martynova N.A.

The purpose of the present work is the electrochemical preparation of doped semiconductor ZnO(Al) films and the study the correlation of film microstructure with optical characteristics. This approach allows to monitor the synthesis by chronoampero/coulometry and vary the morphology and composition of the sample by changing the parameters of electrodeposition. The thickness of the formed structure can be precisely controlled by varying the charge of deposition. The obtained ZnO (Al) films were characterized by a high transmittance in the visible range. For films with a thickness of about 300 nm the light transmission values are in the range of 85-90 % at 550 nm in the case of 4-6.25 at. % of Al content. Such optical characteristics and continuinity of these oxide films are promising for their application in photovoltaic cells.

Прозрачные проводящие оксиды, такие как оксид индия-олова (ITO), ZnO, SnO2, имеют высокий коэффициент пропускания в видимой области в сочетании с хорошей проводимостью, чем привлекают внимание ученых для их применения в качестве электродов в солнечных элементах. Материалы на основе допированного ZnO являются альтернативой ITO в связи с высокой стоимостью индия. Также актуальными задачами является совершенствование промышленных технологий и лабораторных методов получения таких допированных пленок, повышение

эффективности имеющегося оборудования для нанесения однородных пленок на подложки большой площади и детали со сложной поверхностью.

Целью настоящей работы является изучение корреляции «состав-структура-оптические свойства» для легированных плёнок ZnO(Al), полученных электрокристаллизацией. Данный подход дешев и прост, позволяет в процессе синтеза варьировать морфологию и состав образца путем изменения параметров электроосаждения. При этом толщину формируемой структуры можно прецизионно контролировать путем варьирования заряда осаждения.

В работе были разработаны следующие составы электролитов и параметры для получения плёнок ZnO(Al): 1) неводный электролит состава: Zn(CH3COO)2, LiTSFI, H2O2, в растворителе ДМСО, потенциал осаждения: -1,6 В; 2) водный ацетатный: Zn(CH3COO)2, NaCH3COO, ЭДТА; потенциал осаждения: -1,05 В, 3) водный нитратный: Zn(NO3)2, KNO3; потенциал осаждения: -1,1 В. Наиболее сплошные пленки ZnO формировались из ацетатного неводного электролита, с размером зерна 150 ± 50 нм, расчитанным из микрофотографий. Из водного нитратного электролита полученные пленки также характеризуются сплошностью и хорошей адгезией, со средним размером зерна 250 ± 50 нм. По данным РФА для первых двух электролитов подтверждается наличие фаз Zn и ZnO в пленке, когда как из нитратного электролита осажденные пленки содержат только фазу оксида. Для определения влияния температуры синтеза на структурные и оптические свойства плёнок ZnO(Al) из ацетатных электролитов, полученные плёнки отжигали при температуре 350℃, 450℃, 500℃. Увеличение температуры приводит к уплотнению плёнки за счёт уменьшения зерна до 100 нм, что приводит к улучшению оптических свойств плёнок.

Для получения легированных образцов были выбраны неводный ацетатный электролит и нитратный с добавлением Al(NO3)3. В работе были получены несколько серий образцов с содержанием Al от 1 до 10 ат.%. По данным РСМА допант равномерно распределяется по всей площади образца. По данным оптической спектроскопии в видимом диапазоне светопропускание пленок ZnO(Al) из неводного электролита при толщине около 300 нм составляет ~ 85-90% (при $\lambda$ = 550 нм) в случае 4 – 6,25 ат. % содержания Al, и достигает 75% в случае для образцов из нитратного электролита. В работе были проведены эксперименты по определению времени жизни неравновесных носителей заряда из спектров фотолюминесценции. В случае образцов, полученных одностадийно из нитратного электролита, удается проследить небольшое увеличение времени жизни, которое находится в диапазоне 4 ÷ 9 мкс, когда как для образцов, полученных из ДМСО, время жизни меньше, находится в диапазоне 2 ÷ 5 мкс.

**********

## СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ И СВОЙСТВА СВЕРХПРОВОДНИКОВ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ УДАРНЫХ НАГРУЗОК

**Михайлов Б.П.[1], Никулин В.Я.[2], Михайлова А.Б.[1], Силин П.В.[2], Боровицкая И.В.[1], Крутских Н.А.[3], Алибеков С.Я.[3], Перегудова Е.Н. [2]**

*[1] Институт металлургии и материаловедения им.А.А.Байкова РАН, Москва, Россия*

*[2]Физический институт им П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия*

*[3]Поволжский Государственный Технологический Университет, г.Йошкар-Ола, Россия*

*borismix@yandex.ru*

## STRUCTURAL CHANGES AND PROPERTIES OF SUPERCONDUCTORS UNDER SHOCK LOADS IMPACTS

B.P.Mikhailov[1], V.Ya.Nikulin[2], A.B. Mikhailova[1], P.V. Silin[2], I.V. Borovitskaya[1], N.A. Krutskikh[3], S.Ya.Alibekov[3], E.N. Peregudova[2]

Вопросы, связанные с протеканием химических реакций при ударном сжатии нескольких реагентов, привлекают внимание многих исследователей [1-4]. Связано это с тем, что ударные волны (УВ) вызывают механоактивацию смеси реагентов, высокоскоростное дробление, перемешивание, уплотнение. Тем самым возникают благоприятные условия для проведения сверхбыстрых химических реакций. Более мощное влияние в отличие от механических оказывает ударно - волновое действие плазмы [ 5-9].

В докладе приведены результаты исследований структурных превращений и изменения свойств сверхпроводящих соединений $MgB_2$ и $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+x}$ в виде многослойных лент, проводов и покрытий после нанесения механических ударов и ударно-волнового действия плазмы.

Эффективность плазменных ударов связана с кратковременной концентрацией на поверхности и

в объеме сверхпроводника высокого давления и температуры. При этом возможно ускорение реакций взаимодействия компонентов, возможны СВС процессы, закалка и аморфизация сверхпроводящих соединений.

Цель данной работы заключается в оптимизация условий ударного воздействия, исследование структуры и свойств синтезируемых соединений.

**Методика и результаты эксперимента**

Исследования проведены на многожильных лентах $MgB_2$ и композиционных проводах, содержащих смесь порошков магния и бора. Эксперименты по нанесению ударных волн проведены в Физическом институте им. П.Н.Лебедева РАН на установке «Плазменный фокус». Максимальная запасенная энергия в конденсаторе установки достигает значений 4 кДж, а в плазменном потоке, ударяемом по мишени – порядка 100 Дж. Время воздействия на мишень при этом составляет $10^{-7}$ сек. Плотность потока энергии на мишень достигает ~ $10^9$ Вт/см$^2$, скорость разлета плазменной струи ~$10^7$ см/с. Рабочая камера заполнялась инертным газом - аргоном при давлении 1,5 Торр. От прямого термического воздействия плазменного импульса поверхность образцов лент защищали пластинами из металлов с различными теплофизическими характеристиками (Mo, Fe, Cu, Ti, Al). Применительно к лентам $MgB_2$ зона воздействия ударных волн равнялась 10 мм по длине ленты. Расстояние от анода до поверхности лент составляло 25 и 35 мм. Количество ударов для всех образцов было одинаковым (5 ударов). Все удары наносились с одной стороны. На рис.1 представлены вольтамперные характеристики (ВАХи) для проводов, содержащих стехиометрическую смесь порошков магния и бора, после плазменной обработки (5 ударов на расстоянии 35 мм). Исследованы $T_c$ и структура сверхпроводящих прослоек после ударных воздействий и в исходном состоянии.

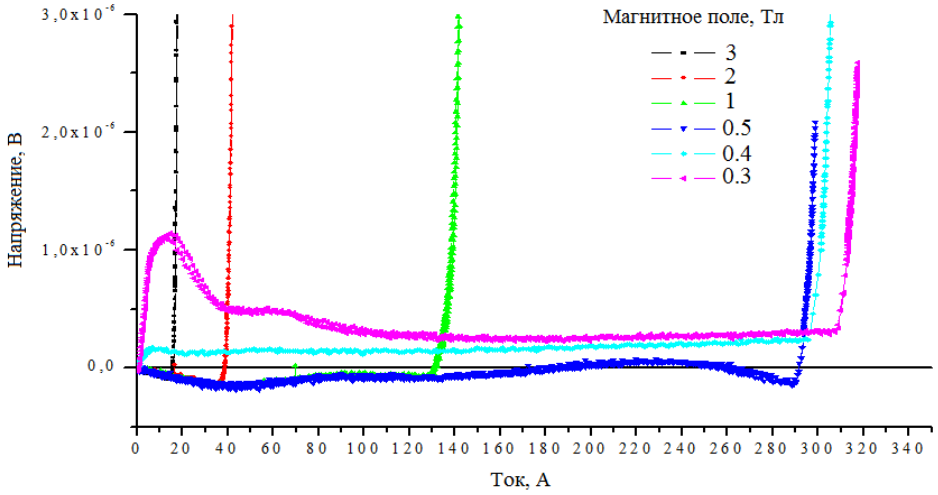



Рис.1 ВАХи на проводе Mg-B в металлической оболочке диаметром 0,8 мм после плазменных ударов на расстоянии 30 мм от анода, количество ударов 5.

**Заключение**

1.Установлена возможность синтеза соединения $MgB_2$ из смеси порошков Mg и B за счет воздействия ударной волны плазмы на расстоянии 35 мм.

2. Повышение критического тока зависит от расстояния плазменного источника до образца, мощности плазменного пинча, а также других факторов.

3. Повышение критического тока под действием ударной волны импульсной плазмы достигнуто за счет возрастания плотности сверхпроводящих прослоек, грануляции зерен и упрочнения зернограничных связей на интерфейсе с металлической оболочкой.

*Работа выполнялась по Государственным заданиям: № 007-00129-18-00 и № 0023-2016-0002.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Батанов С.С. // Успехи химии. 1986. Т IV. вып. 4. с.579 – 607.

2. Дремин А.Н., Бреусов А.Н. // Успехи химии.1968.Т.37. №5. с.898-916.

3. Thathani N.N. //.Progress in Materials Scince.1993. V37. №2. P.117-226.

4. Болдырев В.В. и др. Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механика химических технологий. Под. Ред. Аввакумова Е.Г. Новосибирск. Изд-во СО РАН. 2009. 344 с.

5. Б.П.Михайлов, Л.И.Иванов, В.Ф.Шамрай и др.// Перспективные материалы. 2009. № 6. С.57.
6. Б.П.Михайлов, Л.И.Иванов, И.В.Боровицкая и др.// Доклады Академии наук. Техническая физика. 2012. том 442. №5. С.614-616.
7. Антонова Л.Х., Боровицкая И.В., Горшков П.В. и др. //Физика металлов металловедение. 2011. том 111. №2. с.162-168
8. Антонова Л.Х., Боровицкая И.В., Горшков П.В. и др.//Доклады академии наук (Техническая физика). 2009. Т. 428. № 4. С.471-473.
9. V.Ya.Nikulin, L.I.Ivanov, G.N.Mikhailova et al.// Acta Technica. 2011. V.56. P.T 238-T 244.

**********

## ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ И ТЕРМООБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВА МОЛИБДЕН–ВАНАДИЙ

**Михайлов Б.П., Кадырбаев А.Р., Лещев К.А., Бурханов Г.С., Кириллова В.М., Сдобырев В.В., Дементьев В.А.**

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Россия, Москва, 119991 Ленинский проспект, 49*

*E-mail – borismix@yandex.ru*

EFFECT OF ALLOYING AND HEAT TREATMENT ON THE STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF Mo – V – ALLOYS

The Mo-4 wt % V alloy has useful physical and mechanical properties such as the sufficiently high strength and hardness, coefficient of thermal linear expansion and may be used for production of the metal-glass units by welding. However, the commercial exploitation of this alloy is limited by its very low manufacturing plasticity. To avoid this disadvantage, the alloying of the aforementioned composition with (0.4-1.5 wt %) Zr and heat treatment (vacuum $\geq 10^{-5}$ mmHg; $1200^0$C, 5 h) were used. Zirconium was selected for the deoxidization and modification effects. According to obtained results, the alloying with (0.4-1.5) wt % Zr results in the decrease in microhardness from 331 to 259 ($H_{v100}$).

Сплав Mo-4 мас.% V обладает определенным комплексом полезных физико-механических свойств (прочности, твердости, КТЛР), пригодных для использования в различных электротехнических приборах. Особенно это касается КТЛР. Единственным недостатком этого сплава является низкая пластичность и трудность холодной прокатки в виде тонкого листа.

В данной работе для улучшения пластичности сплава Mo-4 мас.% V использовано легирование сплава цирконием в пределах от 0,4 до 1,5 мас.% и проведена термообработка в вакууме $8{,}9 \cdot 10^{-5}$ мм.рт.ст. при температуре 1200ºС в течение 5 часов.

Выбор циркония связан с его раскисляющим и модифицирующим действием, способствующим повышению пластичности. После термической обработки на шлифах проведено исследование микроструктуры на микроскопе Olimpus GX-51 и на растровом электронном микроскопе Hitachi Su 8010 , снабженным рентгеновским детектором Oxford Instrumets X-Max при ускоряющем напряжении 15-20 кВ. Обработку изображений и обработку параметров фазовых выделений проводили в программах Analysys Start b Image Expert pro 3.

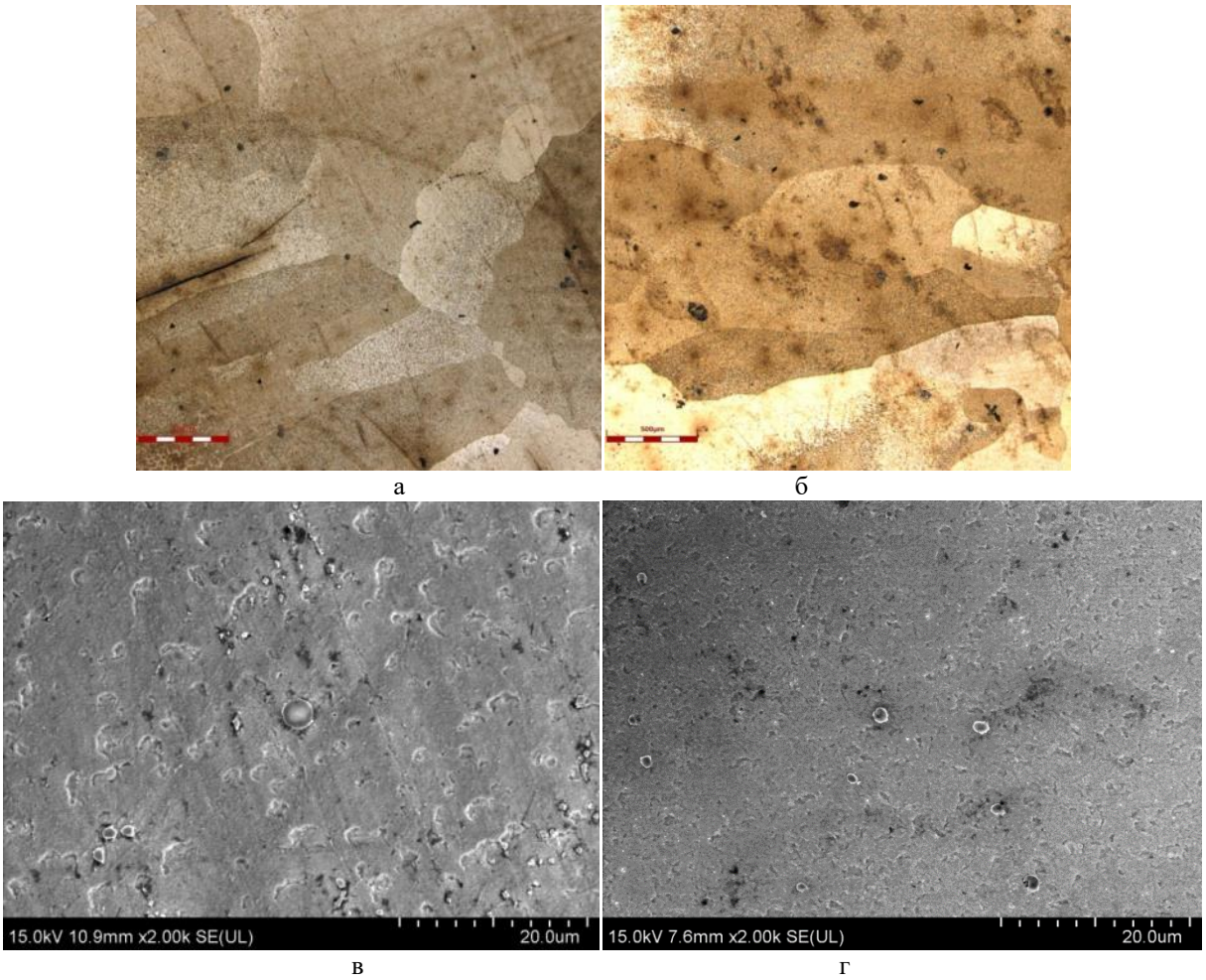
Микротвердость сплавов измерена на нетравленых образцах с использованием цифрового микротвердомера Durasan 20. В таблице представлены результаты измерений микротвердости сплавов молибден - 4 мас.% ванадия –цирконий (от 0,4 до 1,5 мас.%).

Таблица. Микротвердость сплавов Mo-4 мас.% V, легированных цирконием, после 3-х кратной электродуговой плавки и термообработки в вакууме при 1200ºС/5 часов.

| № образцов | Состав сплава | Микротвердость по Виккерсу.$HV_{0.1}$ |
|---|---|---|
| 1 | Mo-4 V-0,4 Zr | 331 |
| 2 | Mo-4V-0,5Zr | 282 |
| 3 | Mo-4V-1,0 Zr | 261 |
| 4 | Mo-4V-1,2 Zr | 274 |
| 5 | Mo-4V-1,5 Zr | 259 |

Видно, что с увеличением концентрации циркония в сплавах от 0,4 мас.% до 1,5 мас.% микротвердость понижается от 331 до 259 $HV_{0.1}$.. Это свидетельствует о повышении пластичности

сплава. Структура сплава по мере повышения содержания циркония от 0,4 до 1,2 мас.% становится более плотной и гомогенной (рис.1)




а б в г

Рис.1 Микроструктура поверхности сплавов Mo-4 мас.% V, легированных цирконием: а,в - 0,4 мас.%.и б,г - 1,2 мас.%. (а,б – оптический микроскоп, в,г – растровый микроскоп)

**********

## ХАРАКТЕРИСТИКИ СОРБЦИИ/ДЕСОРБЦИИ ВОДОРОДА ДЛЯ ЛЕГИРОВАННОЙ ИТТРИЕМ ФОЛЬГИ ПАЛЛАДИЯ. ВЛИЯНИЕ ТЕРМОГРАДИЕНТНОЙ ОБРАБОТКИ

**Михаленко И.И.[1], Братчикова И.Г.[1], Горбунов С.В.[2], Рошан Н.Р.[2], Чистов Е.М.[2], Бурханов Г.С.[2]**

*[1]Российский университет дружбы народов, Москва, Россия*

*[2]Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, Москва, Россия*

mikhalenko_ii@pfur.ru

CHARASCTERISTICS OF HYDROGEN SORPTION/DESORPTION FOR PALLADIUM FOIL DOPPED YTTRIUM. THE EFFECT OF THERMOGRADIENT TREATMENT

In this work adsorption / desorption properties of Pd-Y foils and influence of thermogradient treatment were studied. Kinetics of Hydrogen ($H_2$) sorption in static conditions was also investigated. Research showed that in case of temperature increase, kinetic coefficients reach their maximum ($t^0$ max = 80 $^0$C) and coefficients ratio is K*(1)/K*(2) = 1. Hydrogen ($H_2$) sorption activation energy during the Kinetics analysis test equals ~5 kJ/mole. Hardness of original foil and foil after the adsorption / desorption tests are 30 and 16 kg/mm$^2$ respectively. Thus, hardness of the foil after the adsorption / desorption tests is two times lower than original foil hardness.

Водород является самым экологически чистым носителем энергии. Потребности в сверхчистом водороде возрастают с каждым годом. В палладиевые мембраны (диффузоры), используемые для очистки водорода, вводятся легирующие добавки, повышающие как прочность мембраны, так и её

водородопроницаемости. Из всех исследованных палладиевых сплавов наибольшую водородопроницаемость имели сплавы Pd с 5-7 масс.% Y (%) [1].

Имеются хорошие перспективы создания палладиевых сенсоров на водород [2].

**Цель работы** – исследовать кинетику сорбции/десорбции $H_2$ в интервале температур 25-380$^0$C, получить изотермы сорбции водорода фольгой из сплава палладий-иттрий, не подвергавшейся и подвергавшейся термоградиентной обработке, определить изменения морфологии и состава поверхностного слоя фольги.

Термоградиентная обработка (ТГО или «закалка») фольги позволяет создать дополнительное число дефектов как центров диссоциативной адсорбции водорода, следовательно, увеличить проницаемость водорода.

Эксперимент. Сорбционные и десорбционные опыты проводились на вакуумной установке (остаточное давление $1\cdot 10^{-6}$ мм рт.ст.) с водородом, предварительно очищенным диффузией через Pd-мембрану. ТГО состояла в резком охлаждении фольги жидким азотом после отжига при 330$^0$C в вакууме. Эта температура близка к температуре Таммана палладия $T_{Там} = 0.33\ T_{плавл.} = 0.33\cdot 1825 = 603^0$K (330$^0$C). Изотермы сорбции $H_2$ были получены по методу Н.Н.Кавтарадзе медленным натеканием газа в ячейку с фольгой через калиброванный капилляр. Фольга Pd-Y (7 масс.%) имела толщину 50 мкм и видимую поверхность 312.5 см$^2$ (две стороны). Перед опытами для удаления из фольги окклюдированных газов проводилась стандартная 1 ч термообработка в вакууме при 400 $^0$C с откачкой.

**Адсорбция $H_2$.** На основании изотерм адсорбции для области низких давлений были определены константы Генри для исходной фольги. Их значения увеличиваются с ростом температуры: 9.98 (25$^0$), 14.2 (80$^0$), 15.1 (130$^0$), 16.4 (180$^0$C) с множителем $10^{15}$ молекул $H_2\cdot$(мм рт.ст.)$^{-1}$. После первого опыта (1) при каждой температуре проводилась откачка ячейки и опыт повторяли для контроля за изменением состояния фольги с сорбированным водородом (форма H subs). Во втором опыте (2) константа Генри уменьшилась. Соотношение констант К(1)/К(2) не зависит от температуры, для $t^0 >$ 50 $^0$C оно равно 1.7. Форма Hsubs ингибирует адсорбцию $H_2$. Доля такой формы адсорбции (прочносвязанный, не удаляемый откачкой атомарный водород) увеличивается с ростом давления и при 180$^0$C и $P_{H2} = 0.6\cdot 10^{-3}$ мм рт.ст. она равна 30%. Энергия активации сорбции (эндотермический эффект) составляет 18.3 и 13 кДж/моль для 1-го и 2-го опыта соответственно. После этих опытов была изучена кинетики сорбции $H_2$ в статических условиях и найдено, что значения констант скорости при увеличении температуры проходит через максимум ($t^0$ max = 80 $^0$C), а соотношения констант К*(1)/К*(2) = 1. Энергия активации сорбции водорода в кинетическом эксперименте ~5 кДж/моль.

**Десорбция $H_2$.** Фольгу насыщали водородом при давлении 0.1 мм рт.ст в течение 3 суток, затем газовую фазу откачали и провели десорбционный опыт в статическом режиме со ступенчатым подъемом температуры и выдерживанием при постоянной температуре с регистрацией изменения во времени количества десорбированного $H_2$ в изотермических условиях. Этот опыт провели повторно при одном насыщении фольги водородом. Во втором опыте скорость десорбции снизилась и при 370 $^0$C отношение $W_{des}(1) / W_{des}(2) \sim 2.4$ Значения энергии активации десорбции сорбированного водорода одинаковые и лежат в интервале 35-38 кДж/моль. Максимальное количество десорбированного $H_2$ составляет $158\cdot 10^{15}$ против $64\cdot 10^{15}$ молекул $H_2$ в 1-ом и 2 опытах, т.е. $N_{max\ des\ H2}$ как и $W_{des}$ отличается в ~2 раза.

**После ТГО** скорости десорбции водорода резко возрастают ($W_{des}$ при 350 С в 3 раза больше после ТГО), несмотря на то, что энергия активации десорбции водорода увеличивается до 60-63 кДж/моль, следовательно, остаточный водород неоднороден по прочности связи с палладием. Термоградиентная активация фольги обусловлена созданием большого числа центров адсорбции $H_2$ и диссоциации $H_2$ на поверхности с последующим растворением водорода в приповерхностном слое и увеличением содержания формы Hsub, у которой энергия связи с палладием становится больше.

**Циклированная десорбции.** После завершения десорбционного опыта с определением энергии активации десорбции сорбированного водорода проводили несколько циклов короткой десорбции при температуре 375$^0$C (время десорбции в одном цикле 5 минут, затем откачка 2 минуты). Значение количества десорбированного вещества уменьшалось от цикла к циклу. Циклы десорбции исходного образца и образца с ТГО отличаются. Десорбцию лимитирует выход растворенного водорода из приповерхностного слоя на поверхность Hsub→Hs. Концентрация Hs в циклах десорбции понижается.

**Характеристики фольги.**

Твердость исходной и «работавшей» в адсорбционно-десорбционных испытаниях фольги составила 30 и 16 кг/мм$^2$ соответственно, т.е. уменьшилась в 2 раза. Твердость измеряли на твердомере фирмы LECO-V-400H по методу Виккерса при нагрузке 100 кг/мм$^2$. Согласно данным рентгенофлуоресцентной спектроскопии (портативный анализатор Niton, США) содержание иттрия в анализируемом уменьшилась на 20% (7% против 5.5%). После ТГО поверхность фольги становится развитой, размер зерен уменьшается.

*Работа выполнена в рамках государственного задания №007-00129-18-00 и в рамках программы президиума РАН 1.37П № АААА-А18-118041990046-3*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. G. S. Burkhanov, N. B. Gorina, N. B. Kolchugina N. R. Roshan, D. I. Slovetskii, and E. M. Chistov // Platinum Metals Rev, 2011,55, (1), .3-12.
2. M. Fisser, R.A. Badcock, P.D. Teal, A. Hunze // Sensors and Actuators B 259, 2018, 10–19.

**********

**SYNTHESIS AND THERMOLYSIS OF N-METHYL AND N-BUTYLAMINE INTERCALATED DERIVATIVES OF LAYERED PEROVSKITE-LIKE OXIDE $K_{2,5}Bi_{2,5}Ti_4O_{13}$**

**Minich I.A., Gak V.V., Silyukov O.I., Zvereva I.A.**
*[1]St Petersburg State University, St Petersburg, Russia*
*iana.minich@mail.ru*

Layered perovskite-like oxides are crystalline intergrowth compounds, formed by perovskite slabs interlieved with the layers of different structure (so called interlayer space). There has been a great interest inperovskite-like oxides due to their diversity of physical and chemical properties such as ion conductance, catalytic and particularly photocatalytic activity, ferroelectric properties and colossal magnetoresistance. The main feature of layered perovskite like oxides is their ability to undergo topochemical reactions that involve interlayer space. One of their important reactions is protonation which leads to the substitution of interlayered cations by protons. Such protonated forms can be used as starting materials for further soft chemistry reactions. Layered compounds are known to intercalate organic and water molecules into their interlayer space and layered perovskite-like oxides are not exceptions. Their alkali forms are known to intercalate water molecules which explains well their enhanced photocatalytic activity, but what is more interesting is the intercalation behavior of protonated forms of layered perovskite-like oxides. Such forms were found to intercalate organic bases such as n-amines by acid-base mechanism and n-alcohols by esterification-like reaction forming covalent bonding between organic molecule and inorganic host. The further exfoliation into nanosheets and modification of interlayer space with other organic compounds may lead to the variety of properties mainly including enhanced photocatalytic activity and photoluminescence.

In the present work the intercalation behavior of n-amines into interlayer space of protonated form of the layered perovskite-like oxide $K_{2,5}Bi_{2,5}Ti_4O_{13}$ has been studied for the first time. The host compound was prepared by ceramic technique from $KNO_3$, $Bi_2O_3$ and $TiO_2$ at 750°C. The protonated hydrated form was synthesized by cationic exchange reaction of interlayer potassium atoms with protons in 1M $HNO_3$ water solution. The intercalation behaviour of n-amines was studied using n-methyl and n-butylamine. The different methods such as facile treatment at room and enhanced temperatures (60°C), microwave assisted hydrothermal (MW) and hydrothermal synthesis (HT) has been applied in order to study the possibility to reduce the reaction time and obtain the intercalated compounds with different numbers of organic molecules in the interlayer space. It was shown that the amines undergo intercalation by facile treatment at both temperatures. This reaction needs at least 4 days (in case of n-butylamine) and 12 days (in case of n-methylamine. Hydrothermal and microwave assisted hydrothermal synthesis reduce the intercalation time to 3 days (HT) and 24h (MW). It was also shown that the synthesis route does not affect the number of intercalated molecules. In order to investigate the influence of the water content in the host protonated form the dehydrated orms has been also applied for intercalation. It was shown that unlike the hydrated forms the dehydrated forms show no intercalation behavior. The phase purity of the host and intercalated compounds has been studied by x-ray diffraction analysis, the degree of the cationic exchange of the protonated form has been studied by thermogravimetry and EDX- analysis. The presence and number of the n-amines molecules in the intercalated forms has been investigated by means of IR-specroscopy, C/H/N-analysis and simultaneous thermal analysis coupled by quadrupole mass-spectrometry. The morphology of the samples has been studied by means of SEM.

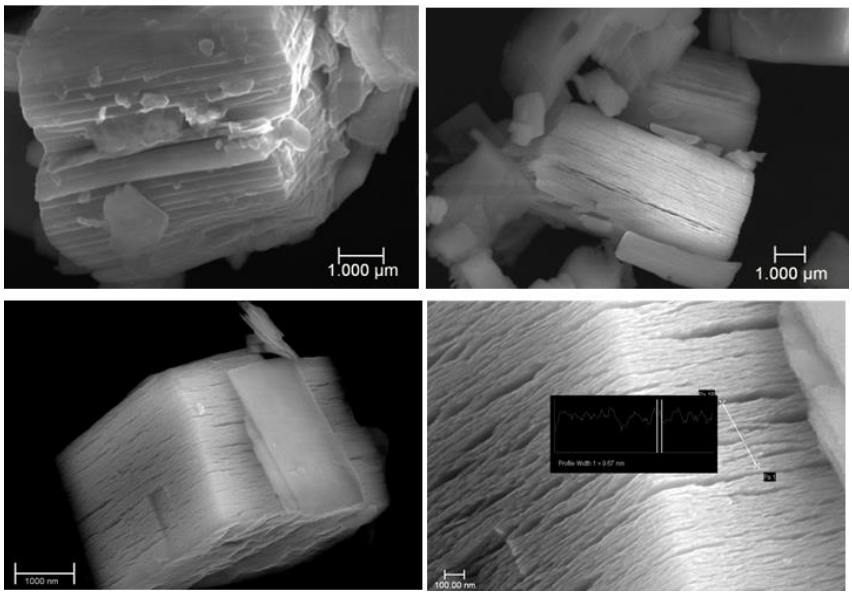



*Fig. 1 SEM images of the host alklali (left) and protonated forms (right)(upper images) and n-butylamine intercalated form (bottom image)*

The thermolysis of n-butylamine intercalated form was provided by facile calcination at different temperatures at air atmosphere according to the thermogravimetry data. It was found that these forms are quite stable and their thermolysis leads to the formation of carbon-nitrogen structure in the interlayer space. The content of the nitrogen and carbon has been calculated from the C/H/N analysis data. This is accompanied by the color change of the powder from white to orange and black so the diffuse reflectance spectroscopy has been applied to study the bandgap of the obtained heterostructures. It was shown that the bandgap change sfrom 3,2 eV for starting intercalated form to1,3-1,7 eV for the forms obtained by the thermolysis. Such results suggest their enhanced photocatalytic properties at visible light region.

Work was supported by RFBR (Grants №16-33-60082 and №18-03-00915).

Authors also are grateful to Saint Petersburg State University Research Park: Center of Thermal Analysis and Calorimetry, Research Centre for X-ray Diffraction Studies, Center for Chemical Analysis and Materials Research, Interdisciplinary Resource Center for Nanotechnology, Centre for Optical and Laser Materials Research.

**********

## РАЗРАБОТКА НАУЧНЫХ ОСНОВ ТЕХНОЛОГИИ ПЛАВКИ, ДЕФОРМАЦИОННОЙ И ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ УЛЬТРАНИЗКОФОНОВОГО КОНСТРУКЦИОННОГО ТИТАНОВОГО СПЛАВА

**Мишунин М.В. [1], Глебовский В.Г. [1,3], Чепурнов А.С. [1,2], Никулин И.С. [1], Кубанкин А.С.[1],**

*[1] Лаборатория радиационной физики, Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Белгород, Россия*

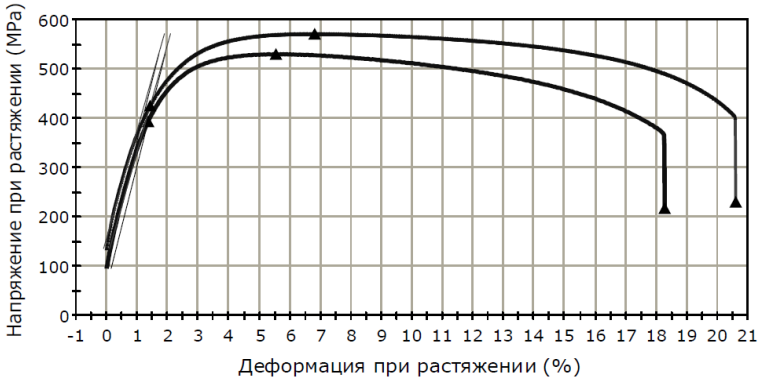
*2 Научно-исследовательский институт им. Д.В. Скобельцына МГУ им М.В. Ломоносова, Москва, Россия,*

*3Институт Физики Твердого Тела Российской Академии Наук (ИФТТ РАН), Черноголовка, Москва, Россия*

DEVELOPMENT OF SCIENTIFIC BASES OF MELTING TECHNOLOGY, DEFORMATION AND THERMAL PROCESSING OF ULTRANISPHOBON STRUCTURAL TITANIUM ALLOY

Одним из наиболее интенсивно развивающихся направлений современной физики являются низкофоновые эксперименты, особенность которых состоит в регистрации редких событий. К таким экспериментам, например, относится поиск частиц "тёмной материи" (наиболее крупные эксперименты DarkSide и LUX). Основным препятствием в успешном проведении таких экспериментов является наличие радиоактивных примесей в конструкционных элементах детекторов,

регистрирующих искомые редкие события, что приводит к необходимости использования «сверхчистых» материалов. Последние тенденции также указывают на необходимость увеличения рабочего объёма таких детекторов (как правило, это сцинтилляционные камеры) для увеличения вероятности обнаружения редких событий, что ведёт к увеличению массы детекторов. Очевидно, что для создания таких экспериментальных установок необходимы значительные объемы конструкционных материалов с граничным уровнем радиоактивности менее 0.1 мБк/кг, что соответствует концентрациям излучающих элементов менее 0.1 ppb для урана 238U, менее 0.25 ppb для тория 232Th, менее 0.4 ppb для калия 40K. При этом, необходимая прочность деталей, изготовленных из «сверхчистых» материалов, должна соответствовать общепринятым нормам на инженерное проектирование элементов конструкций, таких как криостаты, емкости большого объема (сотни тонн), трубопроводы, фланцы и т.д. В настоящее время производство таких материалов является проблемой мирового масштаба, поскольку пока ни в одном низкофоновом эксперименте не используются "ультранизкофоновые" материалы с требуемым уровнем радиохимической чистоты, а демонстрируемые образцы таких материалов получены отбором подходящих образцов с помощью "сквозного" анализа многих партий стандартных материалов. Полученные результаты являются основой для решения проблемы разработки подходов к сохранению достигнутой радиохимической чистоты на всех этапах переработки титановой губки вплоть до получения финального особо чистого титанового листа. В ходе выполнения данной работы титановая губка с низким содержанием радиационных примесей подвергалась помолу в щековой мельнице в чистых условиях с дальнейшим фракционированием. Титановая губка фракции 1-3 мм подвергалась компактированию в изостатическом прессе. Компакт подвергался вакуумному отжигу при 1350°С и давлении остаточного газа $1*10^{-4}$ Торр. Отожжённый в вакууме компакт переплавляли с помощью электронно-лучевой капельной плавки. Получены слитки с концентрацией радиационных примесей Th <0.02ppb, U <0.06ppb




.

Поликристаллические слитки бесфонового титана подвергались деформационно-термической обработке, для чего определяли режимы и степень их влияния на конечную концентрацию урана и тория и механические свойства. Отработано несколько режимов воздействия, в том числе холодная прокатка, горячая прокатка, попеременно холодная и теплая деформация, смена направлений при прокатке, различные режимы отжигов, и т.д. На финальных листах бесфонового титана толщиной 2 мм проведено определение механических свойств и структуры материала, в результате чего выявлены оптимальные режимы деформационной и термической обработки с получением проката с наиболее высокой прочностью (предел прочности 550 мПА), пластичностью (относительное удлинение 19%) и однородностью (разброс микротвердости не превышает 5%).

Полученные листы конструкционного титанового сплава обладают высокой прочностью и пластичностью, а также сохраняют концентрацию радиоактивных примесей на необходимо низком уровне Th <0.02ppb, U <0.06ppb. Полученные лабораторные результаты обеспечили возможность предложить конкретные коррективы в индустриальные технологии получения ультранизкофонового конструкционного титанового сплава.

*Работа поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ, проект № 17-32-50056).*

**********

# ВЫСОКОТОЧНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ГИДРОФТАЛАТА КАЛИЯ МЕТОДОМ КУЛОНОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ЯЧЕЙКЕ ГОРИЗОНТАЛЬНОГО ТИПА

**Веньгина Д.А., Добровольский В.И., Морозов И.В., Оганян Н.Г., Прокунин С.В.**

*Всероссийский научно-исследовательский институт физико-технических и радиотехнических измерений»*

*mera@vniiftri.ru*

HIGH-PRECISION DETERMINATION OF POTASSIUM HYDROPHTHALATE CONTENT BY A METHOD OF COULOMETRIC TITRATION IN A HORIZONTAL TYPE OF ELECTROCHEMICAL CELL

The main aim of the work was high-precision determination of potassium hydrophthalate content by coulometric system with horizontal type cell. The coulometric system was developed for functioning of the State primary standards of pH GET 54-2011 and pX GET 171-2011 ions activities in liquid media. The coulometric system is necessary to ensure the procedures for monitoring the purity of chemical reagents used in the production of high-cleaning reference substances, which used as working standards. High-clean substances are used to prepare mixtures and solutions for metrology area, particularly they are used in the State primary standards key comparisons, as well as, to direct transfer of units of quantify characteristics of chemical substances used in the calibration or verification procedures of measuring instruments, in certification of standards, in control of precision of measurement methods.

Основной целью работы было высокоточное определение содержания гидрофталата калия на кулонометрической установке с ячейкой горизонтального типа, созданной для обеспечения функционирования Государственных первичных эталонов показателей pH и pX активностей ионов в жидких средах ГЭТ 54-2011 и ГЭТ 171-2011. Кулонометрическая установка необходима для обеспечения процедур контроля чистоты химических реактивов, используемых при изготовлении высокочистых эталонных веществ, применяемых, в качестве рабочих эталонов. Высокочистые вещества служат для приготовления смесей и растворов метрологического назначения, в частности, при работе с Государственными первичными эталонами применяются для проведения сличений в области базовых измерительных возможностей, а также, используются непосредственно для передачи единиц величин, характеризующих химический состав в работах по калибровке и поверке средств измерений, аттестации эталонов, контроля точности методик измерений. Конструкция электрохимической ячейки представляет собой стеклянные сосуды равного объема, соединенные между собой трубкой с тремя перегородками из спеченного стекла, которые образуют две промежуточные камеры. Разделение промежуточных камер осуществляется за счет пробки из электропроводящего геля со стороны камеры, содержащей вспомогательный электрод.

Процесс выполнения измерений содержания основного вещества в анализируемой пробе состоит из трех этапов титрования: предварительного, основного и конечного. Предварительное и конечное титрование проводили при малых генераторных токах (1 ÷ 5 мА). Основное титрование проводили при большом генераторном токе (50 ÷ 100 мА), время титрования предварительно рассчитывали по закону Фарадея с учетом того, чтобы примерно 0,1 мг пробы осталось не прореагированной. По окончании экспериментов рассчитывали суммарное количество электричества, затраченное на титрование пробы вещества на всех трех этапах эксперимента.

Для определения конечной точки титрования экспериментальные данные соответствующие минимуму значений напряжения были дважды продифференцированы. Критерием достижения конечного времени титрования было значение модуля второго дифференциала, стремящееся к нулю.

В экспериментах было использовано три типа образцов: отечественный, импортный и проба, присланная для проведения международных сличений между ведущими метрологическими институтами мира в рамках МБМВ.

Полученные результаты показали, что отечественный образец является более чистым, по сравнению с импортным аналогом и образцом, присланным для сличения. По нашему мнению, это связано с проведением предварительной очистки отечественного образца путем трехкратной перекристаллизации из горячего раствора.

При сравнении полученных результатов анализа импортного образца и образца, присланного для сличения, оказалось, что содержание основного вещества совпадает, в пределах ошибки эксперимента, что говорит о правильности выбора метода и подхода при создании экспериментальной установки.

**********

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ, ПРОИСХОДЯЩИХ В ШАРОВОЙ ПЛАНЕТАРНОЙ МЕЛЬНИЦЕ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ

**Московских Д.О.[1], Непапушев А.А.[1], Рогачёв А.С.[2,1], Мукасьян А.С.[3,1]**

[1]*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия*

[2]*Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук, Черноголовка, Россия*

[3]*Университет Нотр-Дам, Нотр-Дам, США*

*mos@misis.ru*

EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF PROCESSES IN PLANETARY BALL MILL WITH VARIOUS CONDITIONS

Moskovskikh D.O., Nepapushev A.A., Rogachev A.S., Mukasyan A.S.

Высокоэнергетическая механическая обработка (ВЭМО) – широко используемый процесс для измельчения, легирования и механохимического синтеза различных материалов, в том числе наноматериалов [1]. Было обнаружено, что ВЭМО реакционных систем (то есть смесей двух или более порошков, способных реагировать в самоподдерживающимся режиме) приводит к уменьшению температуры начала их реакции и увеличению скорости реакции [2,3]. Таким образом можно сделать вывод о том, что такая механическая обработка «активирует» реакционные системы. В течение последних 15 лет особое внимание уделялось так называемому механически активированному самораспространяющемуся высокотемпературному синтезу (МА-СВС). СВС позволяет получать различные материалы с помощью твердофазной реакции в гетерогенной смеси порошковых реагентов. Существенным требованием к таким реакциям является то, что они должны генерировать достаточно большое количество тепла, чтобы они могли протекать в самоподдерживающемся режиме. Комбинация ВЭМО и СВС значительно расширяет возможности обоих методов. После ВЭМО становится возможным инициировать самоподдерживающуюся реакцию в слабо экзотермических смесях (например, Si + C [4]), которые не горят в обычных условиях. Однако, механизм этого эффекта до сих пор не совсем понятен. Наше исследование [5] показывает, что повышение реакционной способности в системе Ni + Al после ВЭМО может быть вызвано изменением структуры реакционной среды, перемешиванием реагентов на наноуровне и образованием зародышей новых фаз. Интенсивная деформация металлов и образование субмикронных или наноразмерных слоистых композиционных частиц во время механической обработки наблюдалось во многих работах [6,7]. В связи с этим, для понимания метода формирования таких структур и возможности моделирования процессов, происходящих во время ВЭМО, необходимо знать параметры движения шаров в размольном барабане.

Траектории движения шаров внутри размольного барабана во время ВЭМО изучались в многочисленных теоретических и лишь немногих экспериментальных работах. Согласно теоретическому анализу, в зависимости от скорости вращения, коэффициента трения, диаметра шаров и других параметров, шары могут перекатываться и скользить по внутренней поверхности барабана, перемещаться по траекториям свободного падения, совершать периодические круговые или хаотичные вихревые движения. Однако валидация этих теорий вряд ли возможна из-за отсутствия прямых экспериментальных данных о действительном поведении шаров при ВЭМО. Более того, имеющиеся экспериментальные наблюдения часто противоречат теоретическим предсказаниям. Например, большинство моделей рассматривают воздействие между шарами как основной фактор, влияющий на структуру порошка. Однако первая прямая фото- и высокоскоростная видеосъемка движения шаров привела к выводу, что процесс ВЭМО должен быть в основном описан с точки зрения истирания и износа, а не с точки зрения удара [8].

В данной работе мы изучали движение шаров в планетарной шаровой мельнице в зависимости от различных параметров: 1) параметра K = w / W, где w и W - скорости вращения размольного барабана и водила мельницы соответственно; 2) количества и размеров размольных шаров; 2) наличия в барабане обрабатываемого порошка. Высокоскоростная видеозапись с последующей компьютерной обработкой полученных файлов позволили построить траектории движения шаров, измерить их мгновенные скорости и ускорения для построения компьютерной модели ВЭМО.

*Данная работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы» в рамках Соглашения о предоставлении субсидии № 14.587.21.0051 (Уникальный*

*идентификатор проекта RFMEFI58718X0051).*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:
1. C Suryanarayana, Nasser Al-Aqeeli // Prog. Mater Sci. 2013, V 58, 4, p. 383
2. M.A. Korchagin, T.F. Grigorieva, A.P. Barinova and N.Z.Lyakhov // Int. J. SHS. 2000, V 9, p. 307.
3. C.E. Shuck, K.V. Manukyan, S. Rouvimov et al. // Combust. Flame. 2016, V163, p. 487
4. A.S. Mukasyan, Y.-C. Lin, A.S. Rogachev, D.O. Moskovskikh //J. Am. Ceram. Soc. 2013, V 96, p. 111
5. A.S. Rogachev, N.F. Shkodich, S.G. Vadchenko et al. // J. Alloys Compd. 2013, V 577, p. 600
6. F. Bernard, E. Gaffet // Int. J. SHS, 2001, V 10(2), p. 109-132.
7. F. Maglia, U. Anselmi-Tamburini, G. Cocco, et al. // J. Mater. Res. 2001, V 16(4), p.1074
8. P. LeBrun, L. Froyen, L.Delaey // Mater. Sci. Eng. 1993, A161, p.75

**********

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЛИЧЕСТВЕННОГО СОДЕРЖАНИЯ КОЛЛОИДНОГО КОМПОНЕНТА В ШЛИКЕРЕ НА ОСНОВЕ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА

**Харитонов Д. В.[1, 2], Анашкина А. А.[1, 2], Моторнова М. С.[1, 2]**
[1] *ОНПП «Технология» им. А. Г. Ромашина, Обнинск, Россия*
[2] *Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия*
motornovamariya@gmail.com

QUANTITATIVE CONTENT DETERMINATION OF THE COLLOIDAL COMPONENT IN QUARTZ GLASS SLIP

In this work the research of quartz glass slip regarding determination of a colloidal component quantitative content is conducted. The method of colloidal component quantitative determination in a slip is developed. Values of colloidal component concentration for various sets of slip are calculated.

Ранее в работах [1, 2] было проведено исследование образования высокодисперсных частиц диоксида кремния или коллоидного компонента в шликере на основе кварцевого стекла при изготовлении изделий из кварцевой керамики радиотехнического назначения. В данном случае коллоидный компонент синтезируется в процессе мокрого помола кварцевого стекла и представляет собой частицы $SiO_2$ размером от 0 до 340 нм [1]. Предположительно, именно высокодисперсные частицы $SiO_2$ выступают в качестве активирующей добавки и оказывают влияние на процесс спекания кварцевой керамики.

Для оценки влияния коллоидного компонента на свойства керамических изделий, необходимо знать его точное содержание в каждой отдельной партии шликера. Целью настоящего исследования является разработка методики определения количественного содержания высокодисперсных частиц $SiO_2$ в шликере на основе кварцевого стекла.

На первом этапе был проведен анализ таких исходных параметров шликера, как плотность (ρ), вязкость (η), pH, влажность (W) и дисперсность (таблица 1).

Таблица 1. Результаты анализа исследуемых партий шликера

| № партии шликера | ρ, г/см$^3$ | η, с | pH | W, % | Содержание частиц размером > 0.63 мкм, % | Содержание частиц размером > 0.05 мкм, % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1.87 | 57.4 | 5.33 | 15.21 | 5.9 | 23.09 |
| 2 | 1.87 | 61.6 | 5.04 | 14.86 | 7.0 | 23.24 |
| 3 | 1.87 | 55.8 | 5.74 | 14.79 | 6.0 | 23.37 |
| 4 | 1.88 | 55.2 | 6.31 | 15.00 | 6.9 | 22.35 |
| 5 | 1.88 | 66.8 | 5.42 | 14.82 | 5.9 | 23.26 |
| 6 | 1.87 | 49.4 | 6.40 | 15.01 | 6.7 | 21.97 |
| 7 | 1.87 | 55.0 | 6.10 | 15.18 | 6.9 | 21.78 |
| 8 | 1.88 | 57.6 | 6.29 | 14.93 | 6.3 | 22.15 |
| 9 | 1.88 | 52.6 | 6.24 | 14.68 | 6.5 | 22.73 |
| 10 | 1.87 | 55.0 | 5.40 | 15.27 | 6.8 | 22.57 |

Далее коллоидный компонент отделяли от более крупной фракции частиц кремнезема в шликере при помощи центрифугирования. Анализ выделенной дисперсии проводили параллельно двумя методами – титриметрическим [3] и методом высушивания до постоянной массы. В первом случае

дисперсию титровали 1 N раствором HCl в присутствии NaF. Массу $SiO_2$ (г) в 100 г дисперсии рассчитывали по формуле:

$$m_{100г}(SiO_2) = 1.5 \cdot \frac{V(HCl) \cdot C(HCl)}{m_{аликвоты}} \quad (1)$$

где $V(HCl)$ – объем HCl, пошедший на титрование дисперсии, мл; $C(HCl)$ – концентрация HCl, г/л; $m_{аликвоты}$ – масса аликвоты дисперсии, г.

Концентрацию коллоидного компонента в дисперсии (г/л) рассчитывали по формуле:

$$C_{кк1} = \frac{m_{100г}(SiO_2) \cdot \rho_{дисп.}}{100г} \quad (2)$$

где $\rho_{дисп.}$ – плотность дисперсии, г/л.

Во втором случае дисперсию сушили в тигле при температуре 100 - 110 °C в течение 3 - 5 ч до неизменного значения массы сухого остатка. Концентрацию коллоидного компонента в дисперсии (г/л) рассчитывали по формуле:

$$C_{кк2} = \frac{m(SiO_2) \cdot \rho_{дисп.}}{m_{дисп.}} \quad (3)$$

где $m(SiO_2)$ – масса сухого остатка в тигле после сушки, г; $m_{дисп.}$ – масса дисперсии, помещенной в тигель, г.

Затем рассчитывали среднее значение концентрации коллоидного компонента в шликере на основе кварцевого стекла (г/л):

$$\overline{C_{кк}} = \frac{C_{кк1} + C_{кк2}}{2} \quad (4)$$

Более точной величиной является концентрация коллоидного компонента, пересчитанная на весь объем шликера, или приведенная концентрация коллоидного компонента (%):

$$\overline{C_{кк}^{пр}} = \frac{\overline{C_{кк}} \cdot C_W}{C_V \cdot \rho_s} \quad (5)$$

где $C_W$ – объемная доля дисперсионной среды; $C_V$ – объемная доля твердой фазы; $\rho_s$ – истинная плотность твердой фазы, г/л.

Результаты определения концентрации коллоидного компонента в дисперсии и в шликере для десяти различных партий шликера на основе кварцевого стекла приведены в таблице 2.

Таблица 2. Результаты определения концентрации коллоидного компонента в дисперсии и в шликере на основе кварцевого стекла

| № партии шликера | Концентрация коллоидного компонента $C_{кк}$, г/л | | | Приведенная концентрация коллоидного компонента $C_{кк}^{пр}$, % | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $C_{кк1}$, г/л | $C_{кк2}$, г/л | $\overline{C_{кк}}$, г/л | $C_{кк1}^{пр}$, % | $C_{кк2}^{пр}$, % | $\overline{C_{кк}^{пр}}$, % |
| 1 | 114 | 123 | 119 | 0.23 | 0.25 | 0.24 |
| 2 | 108 | 133 | 120 | 0.13 | 0.16 | 0.14 |
| 3 | 90 | 81 | 86 | 0.12 | 0.11 | 0.11 |
| 4 | 111 | 106 | 108 | 0.14 | 0.14 | 0.14 |
| 5 | 86 | 71 | 78 | 0.10 | 0.08 | 0.09 |
| 6 | 68 | 62 | 65 | 0.13 | 0.12 | 0.12 |
| 7 | 69 | 65 | 67 | 0.13 | 0.12 | 0.13 |
| 8 | 84 | 79 | 82 | 0.14 | 0.13 | 0.14 |
| 9 | 71 | 74 | 73 | 0.41 | 0.43 | 0.42 |
| 10 | 125 | 121 | 123 | 0.64 | 0.62 | 0.63 |

Видно, что для всех партий шликера приведенная концентрация коллоидного компонента составляет несколько десятых долей процента, причем отсутствует прямая зависимость между значениями $\overline{C_{кк}^{пр}}$ и исходными параметрами шликера.

По результатам проведенного исследования авторами отработана методика по определению

количественного содержания высокодисперсных частиц диоксида кремния в шликере на основе кварцевого стекла. Получены первые значения концентрации коллоидного компонента для десяти различных партий шликера.

Работа в данном направлении будет продолжена. По приведенной методике будут проанализированы дополнительно не менее 20-ти различных партий шликера на основе кварцевого стекла, после чего будет проведена оценка влияния содержания коллоидного компонента в шликере на свойства керамических изделий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. *Харитонов Д. В., Анашкина А. А., Моторнова М. С. и др.* // Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение. Выпуск 2. Часть 2. 2018. Т. 9. № 1. С. 774.

2. *Харитонов Д. В., Анашкина А. А., Моторнова М. С. и др.* // Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка: материалы 13-й Междунар. науч.-техн. конф. (Минск, 16-18 мая 2018 г.). Минск: Беларуская навука, 2018. 389 с.

3. *Шабанова Н. А., Саркисов П. Д.* // Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема. М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. 208 с.

**********

## ГАЗОРАЗРЯДНЫЙ СИНТЕЗ ПОТОКОВ НАНОЧАСТИЦ ДЛЯ АЭРОЗОЛЬНОЙ ПЕЧАТИ

**Мыльников Д. А.[1], Лизунова А. А.[1], Борисов В. И.[1], Иванов В. В.[1]**

[1]*Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия*

mylnikov.da@yandex.ru

GAS DISCHARGE SYNTHESIS OF NANOPARTICLES FLOWS FOR AEROSOL JET PRINTING

В последние десятилетия сильно возрастает интерес к материалам, представленным в форме наночастиц, находится все большее количество практических применений. Например, введение наночастиц германия в слой оксида транзистора МОП-памяти позволяет улучшить скорость чтения-записи, повысить надежность и снизить энергопотребление [1]. Активно развивается новое направление в индустрии изготовлении электронных компонентов – аэрозольная печать [2]. Эти и другие приложения требуют развития простых методов получения наночастиц. Одним из таких методов является их синтез в искровом газовом разряде.

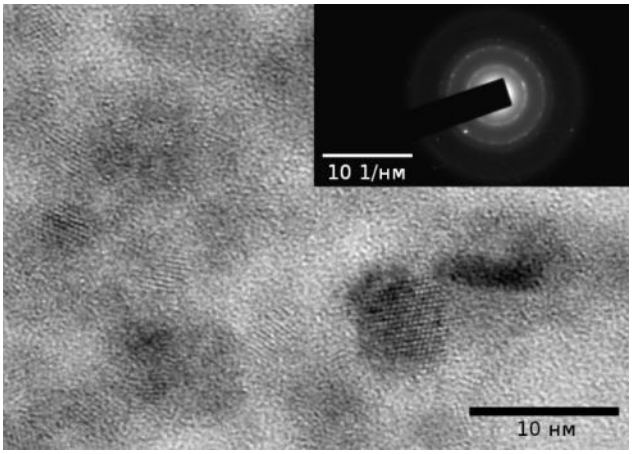



Рис. 1. Изображение синтезированных наночастиц германия с просвечивающего электронного микроскопа, на вставке – картина электронной дифракции.

Представленный в данной работе газоразрядный генератор наночастиц является продолжением исследований, начатых в [3]. По сравнению с предыдущей работой был изготовлен новый газовый тракт и камера синтеза с использованием только нержавеющей стали и стекла, что привело к повышению чистоты атмосферы, в которой производится синтез и сбор частиц и позволило получить неокисленные наночастицы ряда материалов. Преимуществами данного газоразрядного генератора является то, что он состоит в основном из деталей стандартной вакуумной арматуры, имеет небольшой размер и легко модифицируется. При этом позволяет получить неокисленные наночастицы серебра, германия, меди и частицы олова с неокисленным ядром.

Материал для исследований был осажден из газовой фазы на ПЭМ-сетки. Исследование на просвечивающем электронном микроскопе показало, что полученные наночастицы имеют первичный размер 10–15 нм и собраны в агломераты размером 30–100 нанометров. Картины электронной дифракции подтверждают кристаллический состав наночастиц. Энергодисперсионный рентгеновский анализ подтверждает отсутствие кислорода в составе частиц.

Наночастицы были получены в искровом разряде с частотой следования импульсов от 20 до 160 Гц при напряжении 2–2.5 кВ в атмосфере аргона. Производительность синтеза составила 5–10 мг/ч для серебра, при этом частота следования импульсов и напряжение были ограничены вследствие нагрева камеры синтеза до максимально допустимой температуры, и при организации лучшего охлаждения производительность может быть повышена.

*Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (проект № RFMEFI57517X0160) с привлечением Центра коллективного пользования, обладающего уникальным научным оборудованием в области нанотехнологий (ЦКП МФТИ) (проект RFMEFI59417X0014).*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Chakraborty G., Sengupta A., Requejo F.G. et al. // Journal of Applied Physics. 2011. V. 109. № 6. P. 064504.

2. Efimov A., Potapov G., Nisan A. et al. // Oriental Journal of Chemistry. 2017. V. 33. № 2. P. 1047–1050.

3. Mylnikov D.A., Lizunova A.A., Efimov A.A. et al. // AIP Conference Proceedings. 2017. V. 1858. № 1. P. 030003.

**********

**ПОЛУЧЕНИЕ СВЕРХВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ КАРБОНИТРИДА ГАФНИЯ МЕТОДАМИ МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА И СВС**

**Непапушев А.А.[1], Буйневич В.С.[1], Рогачёв А.С.[2,1], Мукасьян А.С.[3,1]**

*[1]Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия*

*[2]Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г.Мержанова Российской академии наук, Черноголовка, Россия*

*[3]Университет Нотр-Дам, Нотр-Дам, США*

*ANepapushev@gmail.com*

OBTAINING OF HAFNIUM CARBONITRIDE ULTRA-HIGH-TEMPERATURE CERAMICS BY MEANS OF MECHANOSYNTHESIS AND SHS

Nepapushev A.A., Rogachev A.S., Mukasyan A.S.

Currently, one of the most future-oriented materials for the aerospace industry are ultra-high temperature ceramics. This class of materials can work under extreme conditions, withstand high temperatures, mechanical stress, as well as radiation and wear [1]. Particular attention is paid to carbonitrides of transition metals, which in comparison with nitrides and carbides of these same metals have the best chemical and mechanical properties. Synthesis of these materials is not an easy task due to the high melting points of the main components. Promising routes for obtaining such materials are mechanochemical synthesis and self-propagating high-temperature synthesis (SHS) or combustion synthesis (CS) since they do not require high temperatures and allow obtaining materials with the required composition in a relatively short period. In recent publication from ab initio molecular dynamics calculations it was found that among all carbonitrides HfCxN1-x might have the higher melting points than any other material [2]. In this connection, the aim of this work was to obtain hafnium carbonitride powders by mechanosynthesis and CS methods with further consolidation via a spark plasma sintering (SPS) in order to obtain compact samples.

Synthesis of carbonitride was carried out according to the following schemes: 1) mechanical treatment of hafnium and graphite powders in a nitrogen atmosphere in an "Activator 2S" planetary ball mill (PBM) during 30 min at a 0.4 MPa gas pressure in the jar; 2) preliminary mechanical treatment of hafnium and graphite powders in the PBM for 5 minutes, followed by CS in a laboratory reactor using different nitrogen pressure. The mechanical treatment carried out in 250 ml steel jars with the ball-to-powder ratio 20:1. Synthesized powders were consolidated into a bulk ceramics in a Labox 650 Spark Plasma Sintering device with the temperature up to 2200 °C.

Одним из наиболее перспективных классов материалов для аэрокосмической промышленности

являются сверхвысокотемпературные керамики. Эти материалы способны работать в экстремальных условиях, выдерживать высокие температуры, механические нагрузки и воздействие радиации [1]. Особое внимание уделяется карбонитридам переходных металлов, которые по сравнению с нитридами и карбидами этих же металлов обладают лучшими химическими и механическими свойствами. Так, согласно недавним публикациям [2], карбонитрид гафния оптимального состава обладает не только хорошими механическими свойствами и высокой теплопроводностью, но и, возможно, имеет самую высокую температуру плавления из всех существующих на данный момент систем (выше 4200 °C).

Синтез таких материалов - непростая задача в связи с высокими температурами плавления основных компонентов и трудностей регулирования соотношения углерод-азот в соединении. Традиционные методы получения требуют больших временных и энергетических затрат и получаемый состав карбонитрида имеет общую формулу $HfC_xN_{1-x}$, что не соответствует фазе с максимальной температурой плавления ($HfC_{0.3}N_{0.5}$). Перспективными методами синтеза таких материалов являются механохимический синтез (МА) и самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), поскольку они не требуют высоких температур и позволяют получать материалы с требуемым составом за относительно короткий период времени. В связи с этим целью данной работы было получение порошков карбонитрида гафния методами механосинтеза и СВС с дальнейшей их консолидацией путем спекания в установке искрового плазменного спекания (SPS) для получения компактных образцов.

Синтез карбонитрида проводили по следующим схемам: 1) механическая обработка порошков гафния и графита в атмосфере азота в планетарной шаровой мельнице (ПШМ) «Активатор 2S» в течение 30 мин при давлении газа в барабане 0,4 МПа; 2) предварительная механическая обработка порошков гафния и графита в ПШМ в течение 5 минут, затем синтез в лабораторном реакторе с использованием различного давления азота. Механическая обработка проводилась в 250-миллилитровых стальных барабанах с соотношением массы шаров к массе порошка 20:1. Синтезированные порошки были компактированы в плотную керамику на установке Искрового Плазменного Спекания Labox 650 Spark с температурой до 2200 ° C.

В результате экспериментов были получены порошки карбонитрида гафния различного состава, а также удалось получить керамические материалы на основе карбонитрида гафния с относительной плотностью до 92% от теоретической.

*Исследование было выполнено при финансовой поддержке Министерства Образования и Науки Российской Федерации в рамках Программы Повышения Конкурентоспособности «НИТУ «МИСиС» грант № К2-2018-009*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. W.G. Fahrenholtz, G.E.Hilmas // Scripta Mater. 2017, V 129, p.94
2. Q.-J. Hong, A. van de Walle // Phys. Rev. B 2015, 020104(R)

**********

## METHOD FOR DETERMINING THE CHEMICAL COMPOSITION OF ULTRADISPERSE CARBIDES MIXTURES

**Nikolaenko I.V.[1], Juárez-Meneses M.[2], Reyes-Cervantes E.[2], Rubio-Rosas E.[2]**

*[1]Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, Russia*

*[2]Centro Universitario de Vinculación, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Puebla, México*

*nikolaenko@ihim.uran.ru*

To produce structural steels and alloys for cutting tools, nano- and ultrafine materials are used, which, in addition to the main components, can simultaneously contain many alloying additives. Therefore, an accurate determination of the chemical composition of complex compositions is an important task. Currently, there are many analytical equipment for determining the chemical composition of materials using various methods of analysis.

In this study, to determine the alloying elements in powdered ultrafine materials was used the Varian 730-ES Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometers (ICP-OES) [1], which was a scientific equipment of a new generation, that possesses an excellent accuracy, which is necessary for the rapid determination of many elements in a wide range of concentrations. To transfer samples of complex

composition to the solution, methods for dissolving substances in classical analytical way and by microwave preparation were worked out, and mixtures of compounds and decomposition parameters were also selected. Methods for dissolving substances of complex chemical composition of refractory compounds, resistant to oxidative processes, continue to be improved and are an important task in analytical chemistry. The use of microwave decomposition systems significantly reduces the dissolution time of the sample, allows to reduce the number of reagents used and harmful emissions into the atmosphere and also protects from losses during the formation of volatile compounds [2].

Chemical composition studies were carried out on ultrafine powders of simple carbides and composite carbide mixtures for metals W, V, Ti and Co. The materials were synthesized according to the method developed earlier, combining classical liquid-phase precipitation on a carbon carrier and low-temperature microwave heat treatment [3–6]. In this way, during the sample testing, the composition of the mixtures and the dissolution parameters of the samples with a complex composition was chosen to obtain a result reflecting the total content of the components in the investigated objects. The results of the chemical composition studies of the obtained samples using a spectrometer are given in Table 1. The results showed the correctness of the selection of the chemical composition of the decomposing mixtures for this type of analysis.

Table 1. Chemical composition of carbide mixtures.

| Composition | W, wt. % | Co, wt. % | Ti, wt. % | V, wt. % | $C_{total}$, wt. % | $C_{con.}$, wt. % | $C_{free.}$, wt. % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| WC–8% Co | 82.30 | 8.26 | | | 5.64 | 5.64 | |
| WC–9 % Co | 84.30 | 9.11 | | | 6.59 | 5.50 | 1.00 |
| WC–10 % Co | 82.12 | 10.80 | | | 7.08 | 5.53 | 1.55 |
| TiC | | | 71.22 | | 21.00 | 17.87 | 2.52 |
| $V_8C_7$ | | | | 83.37 | 16.82 | 16.82 | |
| WC–9 %Co– 25 %TiC | 52.35 | 9.25 | 18.90 | | 11.50 | 8.16 | 2.94 |
| WC–8 %Co–Ti–1 %V | 75.25 | 8.40 | 5.20 | 0.86 | 8.23 | 6.20 | 1.83 |

BIBLIOGRAPHIC REFERENCES

1. URL: *http://www.speciation.net/Database/Instruments/Varian-Inc-Part-A/720730ES--Inductively-Coupled-PlasmaOptical-Emission-Spectrometers-ICPOES-;i2086*
2. E.A. Tormysheva, E.B. Smirnova, T.H. Ermolaeva. Factory laboratory. Diagnostics of materials, 2010, 76, 10-13.
3. I.V. Nikolaenko, N.A. Kedin, G.P. Shveikin, E.V. Polyakov. Int. J. Mater. Research, 2014, 105, 314-317.
4. I.V. Nikolaenko, N.A. Kedin, G.P. Shveikin. Int. J. Mater. Research, 2014, 105, 1232-1235.
5. I.V. Nikolaenko, A.E. Krasovskaya, N.A. Kedin, G.P. Shveikin. Int. J. Mater. Research, 2015, 106, 1111-1114.
6. I.V. Nikolaenko, A.S. Pavlov, G.P. Shveikin. Int. J. Mater. Research, 2016, 107, 1058-1061.

**********

## THE BEST METHOD FOR DETERMINING OF CARBON IN NANO- AND ULTRADISPERSE MATERIALS

**Nikolaenko I.V.[1], Zarate-Reyes J.A.[2], Reyes-Cervantes E.[2], Rubio-Rosas E.[2]**

[1]*Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, Russia*

[2]*Centro Universitario de Vinculación, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Puebla, México*

*nikolaenko@ihim.uran.ru*

In modern industry, the need for high-quality and pure nanomaterials containing carbon has increased. Some methods of obtaining nano- and ultradisperse materials are based on the preliminary synthesis of precursors with nanoscale particles, which are further in the process of synthesis and heat treatment can

contain carbon in the mixture of various forms and modifications. Materials containing carbon can be of an organic nature and volatile at low temperatures, such as petroleum products, but can be solid-phase with a high melting point, for example used as reinforcing additives in structural steels and alloys. Although at present time there are a lot of unique equipment and modern methods of analysis, the determination of carbon in different by designation materials, identification of the product obtained, the determination of the exact quantitative content of carbon in the mixture and its structure are an actual task of the industry.

It is known that the difficulties in determining carbon are related to its small radius of atom and insignificant percentage of the material and therefore the development of new methods for analyzing carbon identification needs to be improved. Comparison of methods for determination of carbon nanomaterials – mass-spectroscopy, chromatography, thermogravimetry and x-ray diffraction analysis showed, that there is no single methodology that meets all the requirements of industry and the complex use of the above-mentioned methods is necessary, the distinguishing feature of which is their use only in laboratory conditions.

The report briefly examines the complex of diagnostic methods – x-ray diffraction, Raman scattering, scanning electron microscopy with field emission, and scanning atomic force spectroscopy, which made it possible to determine nanocarbon particles in composite mixtures. Special attention is paid to a comparative analysis of methods for determining the quantitative content of free and bound carbon, their essence and application. For a comparative analysis of the quantitative carbon content were used two analyzers – the Apollo 9000 TOC Analyzer uses combustion from 680°C to 1000°C with a patented reusable platinum catalyst for the lowest detection limits while maximizing TOC recovery [1] and METAVAK-CS30 Analyzer produced by Scientific Production Association “EKSAN” uses combustion from 800°C to 1200°C [2].

The investigations were carried out on nanodispersed powders of freshly precipitated precursors – $H_2WO_4$||4C, $TiO(OH)_2$||3C, $V_2O_5 \cdot nH_2O$||7C, $Cr(OH)_3$||2.16C and $Co(OH)_2$ || 1.33C, synthesized by classical liquid-phase precipitation on a carbon carrier, and on ultradisperse powders of metal carbides of W, Ti, V, Cr and Co, obtained from precursors by low-temperature microwave heat treatment [3-7]. Calculated amounts of carbon content in precursors and comparative results obtained experimentally are given. The influence of the particle morphology in precursors on particle size in final products was determined. The results of precise quantitative analysis of carbon at the stage of precursor synthesis are necessary for obtaining pure metal carbides without free carbon, which determines a large complex of mechanical and physico-chemical properties of structural steels and cutting alloys.

Thus, for the analysis of the qualitative and quantitative content of carbon in nano- and ultrafine materials, a complex of techniques is required, which is selected individually for each material in accordance with its nature and purpose.

BIBLIOGRAPHIC REFERENCES

1. URL: http://www.teledynetekmar.com/prods/discontinuedProducts/Pages/Apollo-9000.aspx
2. URL: http://www.eksan.ru/produktsiya/item/analizator-metavak-cs
3. I.V. Nikolaenko, N.A. Kedin, G.P. Shveikin, E.V. Polyakov. Int. J. Mater. Research, 2014, 105, 314-317.
4. I.V. Nikolaenko, N.A. Kedin, G.P. Shveikin. Int. J. Mater. Research, 2014, 105, 1232-1235.
5. I.V. Nikolaenko, A.E. Krasovskaya, N.A. Kedin, G.P. Shveikin. Int. J. Mater. Research, 2015, 106, 1111-1114.
6. I.V. Nikolaenko, A.S. Pavlov, G.P. Shveikin. Int. J. Mater. Research, 2016, 107, 1058-1061.
7. I.V. Nikolaenko, S.S. Antipina, G.P. Shveikin. Int. J. Mater. Research, 2018, 109, 83-86.

**********

## СИНТЕЗ ВЫСОКОПРОЗРАЧНЫХ КЕРАМИК

**Осипов В.В.**[1]

[1]*Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург, Россия*

*osipov@iep.uran.ru*

## SYNTHESIS OF HIGH-TRANSPARENT CERAMICS

Osipov V.V.[1]

It is reported on the development of technology for a number of high-transparency ceramics. Their morphological, absorption and generation characteristics are given.

Приводится обзор результатов исследований, выполненных в ИЭФ УрО РАН, по разработке технологий синтеза лазерных керамик и анализа их характеристик. Такие керамики находят широкое применение в качестве активных элементов твердотельных лазеров, оптической брони, колб мощных ламп высокого давления, жаро- и механопрочных окон и.т.д.

Создание лазерных керамик можно условно подразделить на три этапа: получение нанопорошков, их компактирование и спекание компактов. Основные требования к нанопорошкам: малые размеры наночастиц, слабая их агломерация, высокая чистота и кубическая фаза. Наиболее полно этим требованиям отвечают нанопорошки, формирующиеся в лазерном факеле, образующимся при воздействии излучения на мишень. Нами создана технология лазерного синтеза высокочистых нанопорошков со средним размером частиц ~10 нм, распределением по размерам 5-45 нм, и производительностью до 80 г/час. Для этого исследованы основные характеристики лазерного факела, его динамика, установлены причины появления в нанопорошке крупных бесформенных частиц ~100 мкм и сферических частиц с диаметром ~1 мм, разработаны методы сепарации и улавливания нанопорошка.

При исследовании компактирования нанопорошков показано, что относительная плотность компактов практически не зависит от метода компактирования (одноосное статическое прессование с воздействием ультразвука на наночастицы и без него, магнито-импульсное прессование, холодное изостатическое прессование), а определяется давлением прессования.

На основе данных по прокаливанию нанопорошков и компактов были создан ряд методик синтеза высокопрозрачных керамик. Исследована морфология, спектральные и люминесцентные характеристики лазерных керамик, времена жизни наиболее важных лазерных уровней, а также причины отсутствия генерации при допировании Nd:$Y_2O_3$ керамики $Hf^{3+}$ и $Zr^{3+}$.

Показано, что замена Nd на Yb позволила совместно с ИЛФ СО РАН впервые получить высокоэффективную генерацию в сильноразупорядоченной керамике на основе $Y_2O_3$, с η=29% в непрерывном режиме, и 50% - в импульсном, совместно с Национальным институтом оптики (г. Флоренция). Кроме того, получены генерация на Nd:YAG керамики с дифференциальной эффективностью η=52,7% (совместно с Национальным институтом оптики, г.Флоренция), на Ho с η=40% (совместно с ИЛФ СО РАН), и.т.д.

Для изоляторов Фарадея создана магнитооптическая керамика на основе $Tb_2O_3$ с прозрачностью 82.5%, наивысшей на данный момент, и коэффициентом Верде, V=120 рад/м·Тл, что в три раза превышает аналогичные параметры в коммерческих тербий-галлиевых керамиках.

Сообщается о технологии синтеза композитных Nd:YAG/CrCa:YAG керамик для лазеров на тонких дисках и мощных лазерных систем.

Разработана методика диффузионной сварки YAG керамик. Исследования показали, что границы раздела диффузионно свариваемых керамик исчезли вследствие рекристаллизации. Измерения коэффициента ослабления показали, что он остался на прежнем уровне, несмотря на увеличение толщины свариваемых образцов.

Сообщается о создании совместно с УрФУ Ce:YAG сцинтиллятора, обладающего хорошими временными характеристиками и большим световыходом.

Полученные результаты могут служить основой технологии синтеза ряда лазерных керамик.

**********

## СИНТЕЗ И ГАЗОТРАНСПОРТНЫЕ ПАРАМЕТРЫ PD-AG МЕМБРАН С МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

**Петриев И. С.**

*Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия*

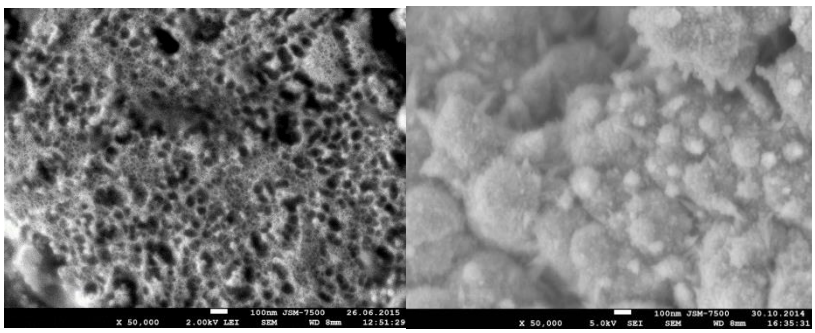
*petriev_iliya@mail.ru;*

SYNTHESIS AND GAS-TRANSMISSION PARAMETERS OF PD-AG MEMBRANES WITH MODIFIED SURFACE

Methods to modify the surface of Pd-23% Ag alloy films were developed in order to increase the velocity of hydrogen transmission; we obtained palladium coating of “nanoparticles” and “nanopores” type. Modification of Pd-Ag films surface, obtained by nanoporous palladium coating with a predominant distribution of particles from 0 to 50 nm, makes it possible to achieve a hydrogen flow density of 0.48 mmol / (s*$m^2$), which is 1.4 times greater in comparison with modification by “nanoparticles” coating under low temperature (<90 ° C) and pressure (<0.6 MPa) conditions.

Бурное развитие водородной энергетики приводит к увеличению спроса на водород высокой степени чистоты. Наиболее распространенным методом получения которого является риформинг органического сырья с образованием газовой смеси, и последующим выделением высокочистого водорода, с помощью различного типа металлических мембранных фильтров. В качестве основы для создания таких мембранных фильтров, используются палладий и его сплавы, обладающие уникальными свойствами в отношении транспорта водорода [1]. В настоящей работе сделана попытка создания тонкой палладий-серебряной мембраны и ее модифицирования, путем создания наноструктурированного слоя на ее поверхности, обеспечивающего ускорение хемосорбционных и диссоциативных процессов транспорта водорода. Разработанная мембрана может стать основой не только для, низкотемпературной, диффузионной очистки водорода и создания водородного электрода кислородно-водородного топливного элемента но и для процессов разделения изотопов водорода, например мембранного получения воды с модифицированным изотопным составом, широко известной своими биологическими эффектами. Также подобные мембраны интегрируются в установки парового риформинга метанола, что позволяет создать компактные мембранные риформеры, эффективные для получения водорода *in situ* [2].

Для получения тонких палладий-серебряных пленок использовали метод магнетронного напыления. В качестве мишени для магнетрона использовались пластинки серебра и палладия с различным соотношением их площадей [3]. Магнетронное напыление проводили на приборе Quorum Q150TS/E/ES. Химический состав полученных пленок исследовался методом микрорентгеноспектрального анализа на полупроводниковой энергодисперсионной приставке INCA (Oxford) в составе сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-7500F.



а) б)

Рис. 1. Микрофотографии поверхности палладий-серебряных пленок с модифицированной поверхностью методом "нанопоры"(а), и методом "наночастицы"(б).

Для модифицирования поверхности пленок использовали два метода. Метод "наночастицы"и метод "нанопоры". Микрофотографии поверхности пленок, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-7500F приведены на рис. 1. При анализе данных электронной микроскопии полученных нанопокрытий можно отметить следующее: при получении покрытия типа "наночастицы" порядка 70% наночастиц имеет средний размер 0-50 нм, 20% частиц – средний размер 50-100 нм (рис. 1 а), спустя месяц распределение по размерам принципиально не изменяется. При получении покрытия типа "нанопоры" порядка 70% нанопор имеет средний размер 0-30 нм, 20% частиц – средний размер 30-50 нм (рис. 1 б), спустя месяц распределение по размерам принципиально не изменяется.

На рис. 2 изображены данные по измерению водородопроницаемости для палладий-сребряного сплава модифицированного покрытием типа "наночастицы" (а) и покрытием типа "нанопоры" (б).

Из полученных результатов можно сделать вывод, что при температуре окружающей среды водородопроницаемость палладий-серебряной мембраны модифицированной покрытием типа "нанопоры"в 1,3 раза больше чем при модификации покрытием типа "наночастицы". Из рис. 2 видно, что зависимость плотности потока от избыточного давления водорода на входной стороне мембраны с модифицированной поверхностью хорошо апроксимируется линией 1 порядка, что согласно [4] свидетельствует о том, что скорость проникновения водорода лимитируется диссоциацией водорода на поверхности.

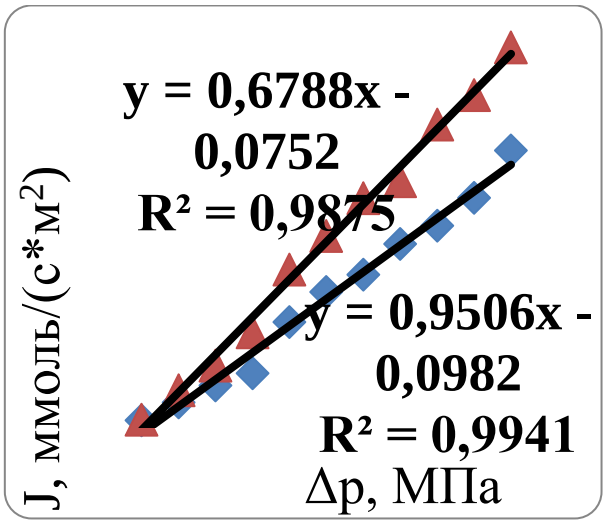



Рис. 2. Зависимость плотности потока от избыточного давления водорода на входной стороне мембраны для палладий-сребряного сплава с покрытием типа "наночастицы" (а) и с покрытием типа "нанопоры"(б).

Таким образом получено экспериментальное подтверждение того, что скорость транспорта водорода в условиях низкой температуры (< 90°C) и давления (< 0,6 МПа), для достаточно тонких палладиевых мембран (< 10мкм), лимитируется диссоциативно-ассоциативными процессами на границах, и может быть значительно (до порядка раз) увеличена за счет ускорения лимитирующей стадии, посредством нанесения поверхностного модифицирующего палладиевого покрытия. Модификация мембран покрытием типа "нанопоры", позволяет добиться плотности потока водорода до 0.48 ммоль/(с*м2) что в 1,3 раза больше чем при модификации покрытием типа "наночастицы".

*Работа выполнена при финансовой поддержке стипендии Президента РФ молодым ученым и аспирантам СП-1237.2018.1.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Gade S.K., Thoen P.M., Way J.D. // Journal of Membrane Science. 2008. V. 316. P. N 1–2. 112–118.
2. Лыткина А.А., Орехова Н.В., Ермилова М.М. и др. // Мембраны и мембранные технологии Т. 7. № 6. С. 398-407. Lytkina A.A., Orekhova N.V., Ermilova M.M. et al. // Petroleum Chemistry, 2017, Vol. 57, 1219–1227. DOI: 10.1134/S0965544117130072
3. И.С. Петриев, С.Н. Болотин, В.Ю. Фролов и др. // Известия РАН. Серия физическая. 2016. Т.80. №6. С. 691–693. Petriev I.S., Bolotin S.N., Frolov V.Y. et al. // Bulletin of the Russian Academy of Sciences. 2016. V. 80. № 6. P. 624-626. DOI: 10.3103/S1062873816060241
4. И.С.Петриев, В.Ю.Фролов, С.Н.Болотин и др. // Известия высших учебных заведений. Физика. 2017. Т.60. № 9. С. 138–143. Petriev I.S., Frolov V.Y., Bolotin S.N. et al. // Russian Physics Journal. 2018. V. 60. - № 9. P. 1611-1617. DOI 10.1007/s11182-018-1258-0

**********

## КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ НОСИТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА СТИРОЛА С ДИВИНИЛБЕНЗОЛОМ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ИОННЫМИ ЖИДКОСТЯМИ В ПРОИЗВОДСТВЕ МОНОСИЛАНА

**Петухов А.Н., Воротынцев А.В., Макаров Д.А., Марков А.Н., Воротынцев В.М.**
*Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород, Россия*
antopetukhov@gmail.com

CATALYTIC ACTIVE POLYMERIC SUPPORT BASED ON STYRENE-DIVINYLBENZENE MODIFIED WITH IONIC LIQUIDS IN THE MONOSILANE PRODUCTION

Petukhov A.N., Vorotyntsev A.V., Makarov D.A., Markov A.N., Vorotyntsev V.M.

The most energy- and cost-effective method for the production of chlorosilanes is the catalytic disproportionation of trichlorosilane. To implement this process, as a catalyst, a polymeric porous support based on a copolymer of styrene with divinylbenzene (with a specific surface area of 262 $m^2/g$) was

immobilized with ionic liquids based on the imidazole cation with a chlorine anion: with one open nitrogen atom [mim] [Cl] and completely closed nitrogen atom [bmim] [Cl]. Analysis of the catalysts under study for thermal stability showed that all samples undergo thermal degradation by deactivation through methyl chloride (m/z 50). In addition, after modification of the polymeric support ionic liquids, the thermal stability is deteriorated from 249˚C (without ionic liquids) to 178˚C with 25% of the ionic liquids quantity, and up to 198 ˚C with 5%. The highest conversion of trichlorosilane is taken for the sample with 15% (w/w), which is due, apparently, to the maximum number of open active centers. Further experiments under dynamic conditions (140˚C and contact time of 2 s.) allowed the yield of chlorosilanes: 20.4% silicon tetrachloride; 62.2% trichlorosilane; 16.7% - dichlorosilane; 0.55% - monochlorosilane; 0.15% monosilane. It was also found that the limiting stage of the process is the desorption of silicon tetrachloride from the active sites of the catalyst. An increase in the reaction temperature favorably affects the catalytic disproportionation of reaction kinetics using a polymeric porous support based on a copolymer of styrene with divinylbenzene modified [mim] [Cl] and [bmim] [Cl], due to an increase in the activity of the immobilized component.

В настоящее время наиболее энерго- и экономически эффективным методом получения хлорсиланов является каталитическое диспропорционирование трихлорсилана (ТХС). Для осуществления этого процесса можно использовать различные типы гомогенных и гетерогенных катализаторов, таких как трихлорид алюминия, гетероциклические арены или ациклические нитрилы. Главным недостатком при их использовании в таком процессе являются источники примесей в продукте реакции. Таким образом, использование органических гомогенных катализаторов, содержащих атом азота в качестве донора электронной пары, вызывает ряд трудностей, связанных с выделением реакционных продуктов из реакционной смеси. Поэтому в качестве катализатора для реакции диспропорционирования трихлорсилана для получения моносилана, хорошо себя зарекомендовали нелетучие азотсодержащие анионообменные смолы, которые из-за низкой летучести не попадают в продукты реакции, а их матрица является химически инертной по отношению к воздействию хлорсиланам.

В качестве катализаторов были использованы полимерный пористый носитель на основе сополимера стирола с дивинилбензолом (с удельной поверхностью 262 $м^2/г$), которые были иммобилизованы ионными жидкостями (ИЖ) на основе катиона имидазола с хлорным анионом: с одним открытым атомом азота [mim][Cl] и полностью закрытым атомом азота [bmim][Cl], для подтверждения механизма, предложенного Бенкезером и Рингом, с образованием интермедиата $RNH^+SiCl_3$. Ионные жидкости характеризуются хорошей термостабильностью и низким давлением насыщенного пара. Равномерное нанесение ИЖ в смолу проводилось методом импрегнирования, ИЖ растворялась в ацетоне и потом, вместе со смолой, помещалась в ультразвуковую ванну на 2 часа, и далее, образцы вакуумировались при 60 °С и 10 мбар в течение 12 часов. Масса иммобилизованной ИЖ составляла от 5 до 25% (мас./мас.).

Анализ изучаемых катализаторов на термостабильность показал, что все образцы подвергаются термодеградации путем дезактивации через хлористый метил (m/z 50). Кроме того, после модификации полимерного носителя ИЖ наблюдается ухудшение термостабильности с 249˚С (без ИЖ) до 178˚С с 25 % количеством ИЖ, и до 198 ˚С с 5 % количеством ИЖ.

В работе изучена кинетика реакции диспропорционирования трихлорсилана. Наибольшую конверсию ТХС достигается для образца с 15% (w/w), что обусловлено по-видимому максимальным количеством открытых активных центров. Дальнейший эксперимент в динамических условиях (140˚С и временем контакта 2 сек), позволил достичь выход хлорсиланов: 20.4% - тетрахлорида кремния; 62.2% - трихлорсилана; 16.7% - дихлорсилана; 0.55% - монохлорсилана; 0.15% - моносилана. Так же было установлено, что лимитирующей стадией процесса является десорбция тетрахлорида кремния с активных центров катализатора. Повышение температуры реакции благоприятно воздействует на каталитическое диспропорционирование кинетики реакции при использовании полимерного пористого носителя на основе сополимера стирола с дивинилбензолом модифицированных [mim][Cl] и [bmim][Cl], в связи с увеличением активности иммобилизованного компонента.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-38-60192 мол_а_дк.*

**********

# СОЗДАНИЕ МЕМРИСТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ АНОДНОГО ОКСИДА ТИТАНА

**Петухов Д.И.[1], Морозова П.А.[2], Елисеев А.А.[1]**

[1] *Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия*

[2] *Сколковский институт науки и технологий, Сколково, Россия*

*di.petukhov@gmail.com*

# PREPARATION OF MEMRISTIVE ELEMENTS BASED ON ANODIC TITANIA

**Petukhov D.I., Morozova P.A., Eliseev A.A.**

In the present paper we report on utilization of porous and barrier type of anodic titania films as an active layer of the memristive element in the Au-$TiO_2$-Ti structure. The obtained memristive structures show bipolar type of switching governed by Schottky barrier screening. For barrier type film switching potential is equal to -1.5V and the ratio of resistance in OFF and ON stage is equal to 34. For porous type of films, the switching potential is equal to -0.6V and the ratio of resistance in ON and OFF stages is equal to 131.

В настоящее время быстро развиваются альтернативные магнитной записи способы хранения информации, например, мемристивные устройства, принцип работы которых основан на переключении устройства между высоко- (Off) и низкорезистивным (On) состоянием, соответствующих «0» и «1» в цифровой логике. Данные устройства имеют высокую плотность записи, способны долго сохранять записанное состояние, а также в них можно реализовать возможность записи нескольких различных резиститвных состояний в зависимости от плотности тока или потенциала переключения. Чаще всего мемристоры имеют структуру металл-полупроводник-металл, где в качестве полупроводникового слоя используют, в том числе, нестехиометричные кислородные соединения, в которых под действием протекающего тока возможно образование проводящих филаментов, либо транспорт дефектов. При этом, в первом случае переключение между состояниями происходит за счет формирования проводящего канала в непроводящем соединении, а обратное переключение происходит за счет диффузионного разрушения такого канала. Во втором случае на контакте металл-полупроводник образуется барьер Шоттки, а переключение между резистивными состояниями происходит из-за его экранирования подвижными дефектами структуры. Основными характеристиками мемристора являются соотношение сопротивлений в On и Off состояниях, потенциал и воспроизводимость переключений. Аморфный оксид титана обладает сильной нестехиометрией по кислороду и является полупроводником n-типа, в котором реализуется высокая подвижность кислородных вакансий, что обуславливает его применение в качестве основы для создания мемристоров. В связи с этим целью данной работы является получение устройств со структурой Ti-$TiO_{2-x}$-металл путем анодного окисления и вакуумного напыления проводящих контактов и изучение их мемристивных характеристик.

В качестве исходного материала для формирования мемристивных структур использовался металлический титан с чистотой 99,6%. Перед проведением анодирования поверхность титана была химически отполирована и промыта дистиллированной водой. Синтез пленок пористого оксида титана проводился с использованием в качестве электролита раствора $NH_4F$ с концентрацией 10 г/л в смеси 90 об. % этиленгликоля и 10 об. % воды. Напряжение при анодировании составляло 60В, толщина оксидной пленки контролировалась кулонометрически. Синтез пленок пористого типа проводился в насыщенном растворе $Na_2B_4O_7$ при плотности тока 0.2А/см$^2$ и ограничению по напряжению 60В. Также после анодирования часть образцов была подвергнута модификации методом отжига или гидротермальной обработки в 1М растворе KOH. После синтеза на верхнюю поверхность оксидной пленки был нанесен золотой контакт методом магнетронного напыления.

Определение типа проводимости и плотности состояний носителей заряда в полученных пленках анодного оксида титана проводилось с помощью спектроскопии импеданса и применения метода Мотта-Шоттки в диапазоне частот 1-500 Гц с амплитудой потенциала поляризации 5 мВ. Было установлено, что анодный оксид титана обладает n-типом проводимости. Плотность носителей заряда в пленке пористого типа равна $3.0 \cdot 10^{20}$ см$^{-3}$, что на порядок выше, чем у пленок барьерного типа, плотность состояний носителей заряда у которого составляет $6.7 \cdot 10^{19}$ см$^{-3}$. Это может быть вызвано бóльшим числом локальных мелких донорных уровней, образованных из-за дефектов, внесенных ионами $F^-$ в процессе анодирования.

Вольтамперные характеристики полученных структур измерялись методом циклической вольтамперометрии в диапазоне напряжений ±(0.8-2) В с различными скоростями развертки и предельном токе 2.1 А. Мемристор на основе пленки анодного оксида титана барьерного (рисунок 1а) типа демонстрирует переключение в низкорезистивное состояние при потенциале <-1.3В и обратное

переключение в низкорезистивное состояние при потенциале >1.4В (в дальнейшем обсуждении полярность эквивалентна полярности на верхнем металлическом электроде). Для пленок анодного оксида титана пористого типа (рисунок 1б) переключение в низкорезистивное состояние происходило при отрицательной полярности в диапазоне потенциалов -0.6 ÷ -0.8В (в зависимости от скорости развертки потенциала), а обратное переключение происходило при потенциалах 0.6-0.8В. Средние значения наклона вольт-амперометрических зависимостей были использованы для расчета удельного сопротивления материала мемристора в высоко- и низкорезистивном состоянии. Для пленки анодного оксида титана барьерного типа значения удельного сопротивления в низкорезистивном состоянии составляет 285±5 Ω·м, в высокорезистивном состоянии – 6700±100 Ω·м, что соответствует соотношению сопротивлений равному 23.5. Для анодного оксида титана пористого типа соответствующие значения сопротивлений в высоко- и низкорезистивном состоянии составляют 20±5 Ω·м и 250±5 Ω·м, что соответствует соотношению сопротивлений равному 12.5. Кроме того, в случае пористого оксида титана соотношение сопротивлений зависит от скорости развертки потенциала – измеренные соотношения сопротивлений в высоко- и низкорезистивном состоянии составляют 131, 12.5 и 10.8 при скоростях развертки потенциала 1, 10 и 50 мВ/с.

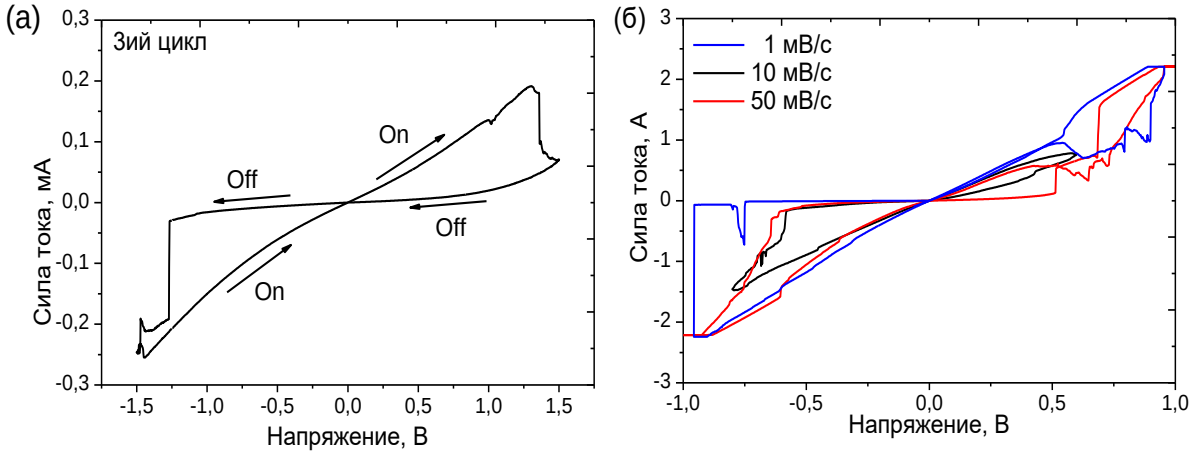



Рис. 1. Циклические вольт-амперограммы для мемристивных структур Au/$TiO_2$/Ti барьерного (а) и пористого (б) типа.

Различие в удельных сопротивлениях пленок пористого и барьерного типов в высокорезистивном состоянии может быть объяснено различной стехиометрией сформированных оксидных пленок. Известно, что проводимость оксида титана достаточно сильно зависит от кислородной стехиометрии [1]. В то же время анодирование в растворе этиленгликоля приводит к формированию пленок, содержащих фторид-ион и нестихометрические фазы оксида титана [2]. В то время как, анодирование в нерастворяющих электролитах приводит к образованию оксида титана близкого по стехиометрии к $TiO_2$ [3]. Кроме того, результаты расчета концентрации носителей заряда методом Мотта-Шоттки подтверждают данное предположение.

Также для улучшения мемристивных характеристик пленок анодного оксида титана были рассмотрены следующие способы модификации – отжиг в контролируемой атмосфере, внедрение легирующей примеси и гидротермальная кристаллизация. Было установлено, что отжиг в инертной атмосфере при температуре 400°С позволяет кристаллизовать пленки анодного оксида титана в фазу анатаза и добиться воспроизводимых мемристивных характеристик с соотношением сопротивлений в высоко- и низкорезистивном состоянии до 500. Гидротермальная кристаллизация образца пленки анодного оксида титана в 1М растворе KOH также позволяет сформировать мемристор, однако для выяснения механизма его переключения, а также для улучшения мемристивных характеристик требуется проведение дальнейших исследований.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №16-08-00574*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. L. Yang Forschungszentrum Julich, Julich, 2011.
2. D.I. Petukhov, Eliseev A.A., Kolesnik I.V. et. al. Micro. Meso. Mat., 2008, 114, 440–447.
3. S.V. Gils, P. Mast, E. Stijns, H. Terryn Surf. Coat. Technol., 2004, 185, 303–310.

**********

**ВЛИЯНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО $CeO_2$ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ $Li(Li,Mn,Ni,Co)O_2$**

**Куриленко К.А., Шляхтин О.А., Петухов Д.И.**

[1] *Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия*

di.petukhov@gmail.com

INFLUENCE OF NANOSTRUCTURED CeO2 ON THE ELECTROCHEMICAL PERFORMANCE OF $Li(Li,Mn,Ni,Co)O_2$ CATHODE MATERIALS

Kurilenko K.A., Shlyakhtin O.A., Petukhov D.I.

In the present paper we report on utilization of inert dopant $CeO_2$ for improving electrochemical performance of $Li[Li_{0.13}Ni_{0.2}Mn_{0.47}Co_{0.2}]O_2$ cathode materials. Two ways of $CeO_2$ introduction were used – introduction of $CeO_2$ on the stage of cathode material preparation and covering of formed cathode material with $CeO_2$ film. The first way allows to increase electrochemical capacity from 150 to 190 mAh/g due to decreasing of cathode material particle size. The second technique allows to achieve reversible capacity up to 235 mAh/g due to uprising redox processes in oxygen sublattice of LNMC.

На сегодняшний день емкость литий ионных аккумуляторов определяется характеристиками катодных материалов, так как энергоемкость анодных материалов на основе интеркалатов лития в графите (~370 мАч/г) превосходит емкость существующих катодных материалов (160 – 200 мАч/г). В связи с этим, активно ведется разработка новых катодных материалов и модификация существующих с использованием различных подходов. В качестве перспективного катодного материала следует выделить литий-избыточные катодные материалы на основе смешанных оксидов Ni, Mn, Co, которые обладают такими преимуществами как возможность увеличения зарядного потенциала до 4.6В, в следствие чего возможно обратимо деинтеркалировать большее количество лития из структуры. Однако, данный материал обладает рядом недостатков, связанных с плохой циклируемостью и низкой скоростью извлечения лития из структуры, что препятствует его широкой коммерциализации. Одним из путей улучшения свойств данного катодного материала является его модификация за счет введения инертной оксидной добавки, как например $CeO_2$. Данный способ модификации позволяет улучшить электрохимические характеристики катодных материалов за счет уменьшения поляризации электрода [1] и увеличения электрической проводимости материала [2]. Кроме того, покрытие катодного материала частицами $CeO_2$ может подавлять паразитные реакции на поверхности электродного материала и снижать скорость его растворения в электролите [3].

В рамках данной работы были рассмотрены две стратегии модификации катодного материала – введение $CeO_2$ на стадии синтеза катодного материала и нанесение покрытия $CeO_2$ на сформированную оксидную фазу $Li[Li_{0.13}Ni_{0.2}Mn_{0.47}Co_{0.2}]O_2$ (LNMC). В качестве образца сравнения использовали недопированный LNMC. Внедрение $CeO_2$ на стадии синтеза LNMC позволяет увеличить его электрохимическую емкость со 150 до 190 мАч/г, при токе разряда 20 мА/г, и с 45 до 86 мАч/г, при токе разряда 100 мА/г. Что объясняется препятствованием формирования агломератов частиц на стадии синтеза катодного материала. Уменьшение размера частиц облегчает интеркаляцию - деинтеркаляцию лития в структуру катодного материала в процессе циклирования. Для исходного материала разность между катодным и анодным пиком при циклировании в течение 20 циклов увеличивается на 0.132 В, а для композитного катодного материала изменение составляет 0.025 В.

Использование способа, связанного с покрытием катодного материала 1 масс. % $CeO_2$ позволяет увеличить диапазон потенциалов циклирования до 4.8В, в результате чего удается увеличить обратимую емкость катодного материала до 235 мАч/г при токе разряда 20 мА/г. При этом, дополнительная емкость для модифицированного катодного материала появляется уже на первом цикле, и, следовательно, не может быть объяснена барьерным эффектом, связанным с наличием оксидной пленки. Согласно данным циклической вольтамперометрии наличие покрытия $CeO_2$ приводит к возникновению дополнительных окислительно-восстановительных процессов в кислородной подрешетке LNMC в диапазоне потенциалов 4.2-4.6В, что существенно увеличивает общую емкость катодного материала.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-33-60195*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. J. Yao, F. Wu, X. Qiu, N. Li, Y. Su Electrochim. Acta, 2011, 56, 5587-5592
2. K. Liu, G.-L. Yang, Y. Dong, T. Shi, L. Chen J. Power Sources, 2015, 281, 370-377

3. H.-W. Ha, N.J. Yun, K. Kim Electrochim. Acta, 2007, 52, 3236-3241

**********

## СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НАНОЧАСТИЦ ПЛАТИНЫ, СЕРЕБРА И ЦИНКА НА АНТИБАКТЕРИАЛЬНУЮ АКТИВНОСТЬ ПОКРЫТИЙ TiCaPCON

**Пономарев В. А., Шевейко А. Н., Пермякова Е. С., Штанский Д. В.**

*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия*

ponomarev.viktor1993@yandex.ru

COMPARATIVE INVESTIGATION OF INFLUENCE OF NANOPARTICLES PLATINUM, SILVER AND ZINC ON ANTIBACTERIAL ACTIVITY OF TiCaPCON COATINGS

Титан (Ti) и его сплавы находят широкое применение в пластической, реконструктивной хирургии и регенеративной терапии. Как правило, на их поверхность осаждают покрытия, которые улучшают механические и химические свойства, а также обеспечивают биоактивность материала [1]. Для придания имплантату антибактериальных свойств используют различные методы модифицирования поверхности: создание наноструктурных поверхностей [2], обеспечение гидрофобных свойств [3] и введение антибактериальных агентов, пептидов или антибиотиков [4]. Также в последнее время возрос интерес к изучению вклада микрогальванических эффектов в общую антибактериальную активность материала [5,6].

Серебро (Ag) и цинк (Zn) являются хорошо изученными антибактериальными агентами, которые ингибируют активность бактерий. Предполагается, что совместное введение этих элементов позволит повысить эффективность противодействия бактериям [6]. Известно, что антибактериальные свойства улучшаются при формировании наноразмерных частиц на поверхности. Также важно добиться антибактериальной активности при малых концентрациях $Ag^+$ и $Zn^{2+}$, для снижения возможного цитотоксического действия. Согласно литературным данным, ионы платины (Pt) не оказывают губительного действия на бактерии. В то же время между частицами Pt и подложкой возможно создать микрогальваническую пару, что позволит изучить влияние микрогальванических эффектов на антибактерильные свойства материала при отсутствии бактерицидных ионов.

Целью исследования являлось изучение влияния наночастиц Pt, Zn, и Ag, образованных на поверхности покрытий TiCaPCON, на антибактериальные свойства. Противодействие бактериям предполагалось обеспечить при низкой концентрации антибактериальных агентов (Ag, Zn) для снижения их возможного токсического воздействия на клетки. Также за счет формирования частиц Pt на поверхности покрытия TiCaPCON мы намеревались создать микрогальванические пары и проверить гипотезу об их возможном антибактериальном действии. Предварительно в вакуумной установке магнетронного распыления с использованием композиционной СВС мишени TiC-CaO-$Ti_3PO_{(x)}$ были получены многокомпонентные покрытия TiCaPCON, затем в них осуществлялась ионная имплантация Pt, Zn и Ag. Для формирования на поверхности наночастиц Pt был проведен отжиг образца при температуре 700 °C. После этого в покрытия с Pt и Ag имплантировали Zn, для формирования двойных систем Pt-Zn и Ag-Zn. В результате было получено пять типов образцов: TiCaPCON-Ag, TiCaPCON-Zn, TiCaPCON-Pt, TiCaPCON-Ag-Zn и TiCaPCON-Pt-Zn.

Ионная имплантация привела к образованию модифицированного слоя толщиной 50 нм, насыщенного имплантируемыми металлами. Ионная имплантация Zn приводила к снижению содержание Pt и Ag соответственно с 5.2-5.3 ат.% до 1.5 и 3.3 ат.%, что связывалось с распылением частиц Pt и Ag цинком. Частицы были равномерно распределены по поверхности покрытия, а их размер составлял 15-20 нм (Ag), 25-40 (Zn) и 20-25 нм (Pt). Также наблюдались отдельные крупные частицы (100-200 нм) капельной фазы. Методом просвечивающей электронной микроскопии выявлено, что основу покрытия составляют зерна ГЦК фазы на основе Ti(C,N) размером от 6 до 15 нм, окруженные аморфной матрицей, которая содержит Ca, P, C и O. Анализ покрытий на атомно-силовом микроскопе по методу зонда Кельвина во влажной среде показал, что частицы Pt имеют более высокий потенциал (-40 мВ) относительно покрытия (-60 мВ), что подтверждает наличие микрогальванических пар. Электрохимические испытания показали, что Zn интенсивно растворяется в NaCl, так как потенциал покрытия TiCaPCON-Zn (-600 мВ) смещался в сторону потенциала TiCaPCON (150 мВ). Потенциалы покрытий TiCaPCON-Pt и TiCaPCON-Ag составляли +400 мВ и +300, сответственно, и оставались стабильными на протяжении всего испытания. Исследование кинетики выхода ионов Pt, Zn и Ag в раствор показало, что концентрации $Ag^+$ и $Pt^{2+}$ на 5 сутки не превышали 0.9 ppb и 0.4 ppb, соответственно. Насыщение раствора $Ag^+$ происходило в первые 6

часов, затем скорость выхода ионов снижалась. В пленках TiCaPCON-Ag-Zn на 7 сутки после растворения Zn выход ионов $Ag^+$ ускорялся, предположительно за счет открытия лежащих под Zn слоев Ag. Концентрация $Zn^{2+}$ при этом достигала 90 ppb на 5 сутки, в то время как для покрытия TiCaPCON-Zn не превышала 65 ppb. Это подтверждает литературные данные об ускорении выхода ионов $Zn^{2+}$ при наличии Ag за счет образования микрогальванических пар [6]. Отметим, что покрытия TiCaPCON-Pt-Zn показали значительно более низкую кинетику выхода $Zn^{2+}$ (25 ppb), что связано с образованием частиц PtZn и замедлением выхода Zn. Все образцы были изучены с точи зрения биосовместимости в отношении остеобластов MC3T3-E1 и антибактериальной активности против штаммов бактерий S.Aureus и E.coli O78. Поверхность всех покрытий, как с Ag, так и без, являлась адгезивной для MC3T3-E1; клетки имели хорошо организованный цитоскелет, и высокую скорость пролиферации. Интересно отметить, что образец TiCaPCON-Ag проявил сильный антибактериальный эффект в отношении E.coli O78 уже после 3 часов погружения при концентрации ионов серебра в растворе порядка 0.11 ppb. Это позволяет предположить, что механизм антибактериального действия был связан не только с выходом ионов серебра, но и определялся другими факторами. После 24 часов все покрытия, кроме образца TiCaPCON-Pt, продемонстрировали активность в отношении штаммов E.coli. В отношении S.Aureus в первые 3 часа только образец TiCaPCON-Zn проявил антибактериальный эффект. Инкубация в течение 8 часов привела к инактивации S.Aureus на всех образцах кроме покрытия TiCaPCON-Pt. На основе проведенных исследований сделаны следующие выводы: (I) Покрытия TiCaPCON-Ag и TiCaPCON-Zn проявляют высокую антибактериальную активность против штаммов E. coli и S. Aureus при низкой концентрации ионов Ag - 0.11 ppb и Zn - 20 ppb, что важно для снижения токсического воздействия на клетки. (II) Установлено, что введение Ag в покрытие приводит к ускорению выхода $Zn^{2+}$. (III) Несмотря на наличие микрогальванических пар в образце TiCaPCON-Pt, эти покрытия не проявили антибактериальной активности в отношении штаммов S.Aureus и E.coli O78. (IV) Результаты биологических испытаний показали, что все покрытия биосовместимы и нетоксичны в отношении остеобластов MC3T3-E1. Дальнейшее исследование будет направлено на введение новых металлов, которые не обладают самостоятельной антибактериальной активностью, с целью изучения действия микрогальванических пар и токов на бактерии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. S. Wu, X. Liu, K.W.K. Yeung et al. Surface nano-architectures and their effects on the mechanical properties and corrosion behavior of Ti-based orthopedic implants // Surf. Coat. Technol., 2013, 233, 13-26.
2. K. Lewis, A.M Klibanov Surpassing nature: rational design of sterile-surface materials // Trends Biotechnol, 2005, 23, 343-348.
3. D. Schillaci, S.M. Cascioferro, M.G. Cusimano Antiadhesion Agents against Gram-Positive Pathogens. // Future Microbiol, 2014, 9, 1209–1220.
4. S. Ferraris, S. Spriano Antibacterial titanium surfaces for medical implants // Mater. Sci. Eng., C, 2016, 61, 965-978.
5. H. Cao, X. Liu, F. Meng, P.K. Chu Biological actions of silver nanoparticles embedded in titanium controlled by micro-galvanic effects // Biomaterials, 2011, 32, 693-705.
6. Jin G., Qin H., Cao H. Synergistic effects of dual Zn/Ag ion implantation in osteogenic activity and antibacterial ability of titanium // Biomaterials, 2014, 35, 7699-7713

**********

## ФОРМИРОВАНИЕ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СПЛАВА МЕТОДОМ МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА И ПОСЛЕДУЮЩЕГО КОМПАКТИРОВАНИЯ

**Портной В. К.** [1], **Леонов А. В.** [1], **Гусаков М. С.** [2], **Логачев И. А.** [2]
[1]*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова*
[2]*ОАО «Композит»*
*valeri.portnoy@gmail.com*

FORMATION OF THE HIGH-ENTROPY ALLOY BY METHOD OF MECHANOCHEMICAL SYNTHESIS AND FOLLOWING COMPACTING

В последние годы начал развиваться новый подход к формированию металлических сплавов так называемых высокоэнтропийных сплавов (ВЭС) , содержащих, как правило, 5–13 основных

элементов, содержание каждого из которых составляет 5–35 ат. %. Основная концепция ВЭС заключается в том, что высокая энтропия смешения элементов в сплаве является мерой вероятности сохранения системы в данном состоянии. Т.е. чем выше энтропия смешения, тем более устойчиво состояние сплава, которое допускает последующие термические воздействия (термообработку и/или высокотемпературную эксплуатацию).

МАТЕРИАЛЫ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Эквиатомная (по 16.67 ат. %) смесь шести элементов – (Cr, Fe, Co, Ni, Al, Ti) готовилась из порошков металлов класса «особой чистоты» > 99,96 % и размерами частиц 40 ÷ 100 мкм. Помол смеси проводился в мельнице FRITCH (Pulverizzett-7), в атмосфере Ar.

Съёмка дифрактограмм проводилась на дифрактометре ДРОН-3, на Cu - $K_\alpha$ излучении.

Локальный рентгеноспектральный анализ (ЛРСА) проводился на сканирующем электронном микроскопе LEO EVO 50 XVP.

**1. Помол смеси.** Из дифрактограмм (рис. 1) видно, что после 1ч помола на рентгенограмме исчезает Al, который диспергируется до рентгеноаморфного состояния и «обволакивает» частицы остальных элементов с образованием нанокомпозита. Дальнейшее взаимодействие элементов происходит через слой алюминия. Учитывая, что $\Delta H_{mix}$ парных взаимодействий Al с другими элементами смеси имеет большие отрицательные значения, то эти взаимодействия оказываются главными на начальной стадии обработки. Это подтверждается образованием β - фазы (тип CsCl) после 2-х ч помола (на рис.1 стрелкой отмечена сверхструктурная линия (100)). После 3-х ч помола начала образовываться аморфная фаза (АФ) (на рис.1 кружком отмечено искажение структурной линии (110) ОЦК фазы). В процессе формирования АФ ведущую роль играет Ti, склонность к аморфизации при МС в двойных системах: Co-Ti, Ni-Ti, Fe-Ti. Длительный помол приводит к росту $Q_{АФ}$ и уменьшению $Q_{ОЦК}$. После окончания помола (25 ч) кроме АФ сохраняется ~11 масс.% ОЦК твердого раствора. В результате помола элементы, входящие в смесь распределились между двумя фазами – АФ и ОЦК твердым раствором и, следовательно, в этих фазах взаимодействие элементов различно. Можно предполагать, что концепция формирования ВЭС будет выполняться при достижении однофазного метастабильного состояния при помоле смеси, т.е. при образовании 100% АФ, после ~ 75 ч помола. На рис. 2 приведена морфология порошковой смеси после помола в течение 25 ч.

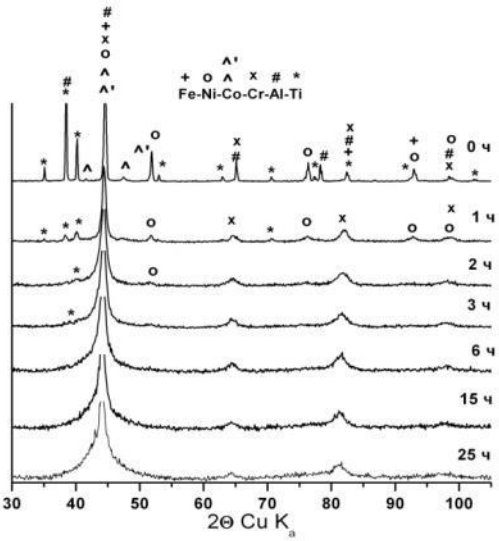



Рис. 1 Последовательность дифрактограмм при помоле смеси

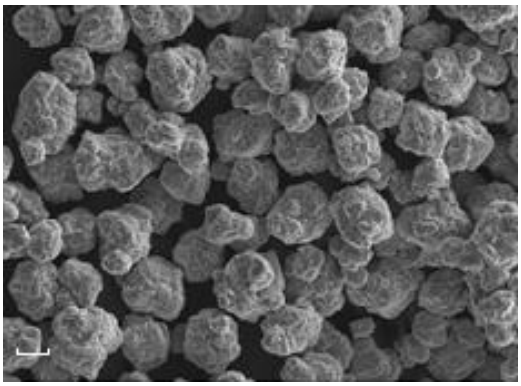


Рис. 2 Морфология порошка после 25 ч помола

**2. Температурная устойчивость МС сплава.** На рис. 3 приведены дифрактограммы образцов после помола в течение 25 ч и последующих нагревов до температур 450, 650, 850 и 1200°С.

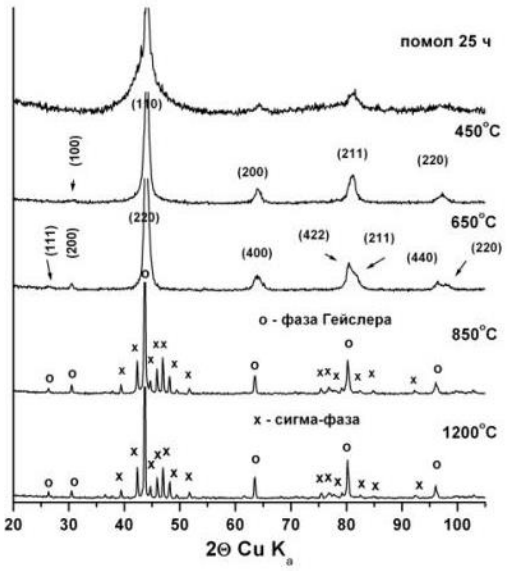



Рис. 3 Дифрактограммы образцов после нагревов

Нагрев до 450°С приводит к исчезновению аморфной фазы и появлению сверхструктурной линия (100), т.е. - упорядочение ОЦК твердого раствора по типу В2 (CsCl) (ОЦК + АФ → В2).

После 650°С, происходит фазовый переход - В2 → $L2_1$(фаза Гейслера) + ОЦК*- твердый раствор иного состава. Тепловой эффект (~ 800°С) соответствует распаду ОЦК твердого раствора, с образованием σ – фазы (тип FeCr).

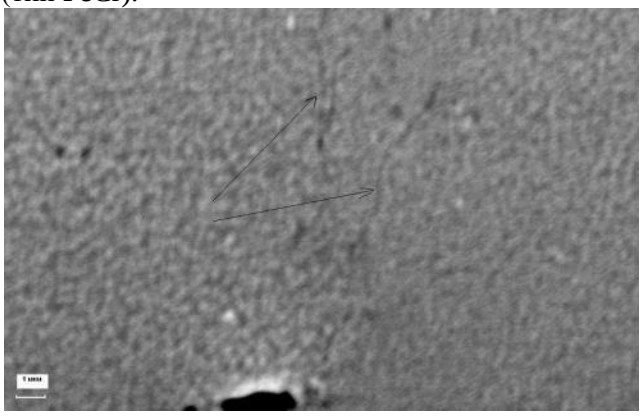


Рис. 4 Микроструктура образца после ГИП

**3. Горячее изостатическое прессования (ГИП).** На рис. 4 приведена микроструктура образца после горячего изостатического прессования (ГИП) при температуре 800°С в течение 2-х ч. Микроструктура (рис.4) показывает сосуществование двух микрокристаллических фаз – темная и светлая. Стрелками показано образование микротрещин, которые проходят через зерна крупкой темной фазы, которая является σ – фазой (типа FeCr) сложного состава, что было подтверждено методом ЛРСА.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1.Определена стадийность взаимодействия компонентов при помоле смеси.

2.Длительный помол (25 ч) приводит к росту количества аморфной фазы (АФ) (до ~ 90%) за счет уменьшения количества ОЦК твердого раствора.

3.Методом СЭМ показаны изменения морфологии порошков и гомогенизация элементов.

4.Идентифицированы фазовые превращения при нагреве МС сплавов до 1200°С:

**(ОЦК + АФ)450°С → (В2)650°С → ($L2_1$ + ОЦК)850°С → $L2_1$ + σ – фаза (тип FeCr);**

5.Методом ГИП при температурах 800°С, получены компактные образцы. 6.На основании изучения микроструктуры методами оптической и электронной микроскопии показано, что микроструктура имеет размер зерен < 1мкм.

**********

## РАСЧЕТ ТЕРМОНАПРЯЖЕНИЙ ПРИ ОБРАБОТКЕ СИЛЬНОТОЧНЫМИ ЭЛЕКТРОННЫМИ ПУЧКАМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ОСЕВОЙ СИММЕТРИЕЙ

**Постников Д.В.[1], Блесман А.И.[1], Полонянкин Д.А.[1], Логачева А.И.[2], Логачев И.А.[2]**

*[1]Омский государственный технический университет, Омск, Россия*

*[2]ОАО «Композит», Королев, Россия*

nano@omgtu.ru

TERMAL STRESSES SIMULATION AT HIGH–CURRENT ELECTRON BEAM PROCESSING OF FUNCTIONAL MATERIALS WITH AXIAL SYMMETRY

Методы импульсной лазерной [1], ионной [2] и электронной [3] обработки широко используются в промышленности для направленного модифицирования изделий из металлов и сплавов. Применение этих методов позволяет осуществлять кратковременное высокоэнергетическое воздействие на рабочие поверхности изделий ответственного назначения [4]. Обработка поверхностей сильноточными импульсными электронными пучками (СИЭП) обладает существенными преимуществами по сравнению с модифицированием импульсными лазерными и

ионными пучками благодаря высокой эффективности, простоте и надежности [5]. По сравнению с широко используемыми лазерными, плазменными и ионно–лучевыми методами СИЭП обеспечивает локальное распределение энергии, высокое качество поверхности и широкий диапазон плотности энергии [6]. В отличие от применения ионного облучения, недостатком которого является присутствие примесей [7], применение сильноточных импульсных электронных пучков позволяет проводить модифицирование поверхностных слоев на значительно большей глубине [8].

Метод сильноточного импульсного электронного облучения применяется для поверхностной обработки металлических материалов, их защиты от высокотемпературных воздействий, высокоскоростного отжига, очистки поверхности и поверхностного легирования [7]. Основными направлениями применения СИЭП являются сварка, резка и поверхностное нетепловое упрочнение металлов и сплавов [8]. СИЭП используются для повышения электрической прочности вакуумных изоляторов [9], улучшения электрохимических свойств поверхности [10], повышения механических и трибологических характеристик материалов [11]. Импульсное электронное облучение также применяется для улучшения усталостных свойств титановых сплавов [12], износо– и коррозионной стойкости инструментов, выполненных из быстрорежущих сталей и твердых сплавов [13].

В процессе радиационной обработки изделий из металлов и сплавов низкоэнергетическими сильноточными пучками электронов происходит их неравномерный нагрев, и, как следствие, возникновение внутренних термонапряжений, которые в ряде случаев, приводят к образованию сетки трещин на поверхности материалов [14]. Для изучения причин отслоения и растрескивания функциональных поверхностей при электронно–лучевой обработке предложен алгоритм расчета внутренних напряжений. Разработанный алгоритм может оказаться полезным в выборе оптимального режима обработки поверхностей с осевой симметрией и нанесения защитных тонкопленочных покрытий на поверхности изделий ответственного назначения.

В работе для расчета температурных полей в качестве внутренних источников тепла используется поглощенная доза электронного пучка. Расчет поглощенной дозы проводится на основе распределения Гаусса. Распределение температуры рассчитывается с использованием уравнения теплопроводности, а также с учетом фазовых превращений и неравномерного выделения тепла внутренних источников по глубине образца с осевой симметрией.

Расчет внутренних напряжений проводится на основе обобщенного закона Гука в цилиндрических координатах:

$$\begin{cases} \varepsilon_z = \frac{1}{E}\left(\sigma_z - \mu\sigma_r - \mu\sigma_\theta\right) + \alpha T \\ \varepsilon_r = \frac{1}{E}\left(\sigma_r - \mu\sigma_z - \mu\sigma_\theta\right) + \alpha T \\ \varepsilon_\theta = \frac{1}{E}\left(\sigma_\theta - \mu\sigma_z - \mu\sigma_r\right) + \alpha T \end{cases} \quad (1)$$

где $\varepsilon_z, \varepsilon_r, \varepsilon_\theta$ – относительные деформации в цилиндрической системе координат, $\sigma_z, \sigma_r, \sigma_\theta$ – соответствующие напряжения в цилиндрической системе координат, $\alpha$ – коэффициент линейного расширения, $\mu$ – коэффициент Пуассона, $E$ – модуль упругости, $T$ – температура.

Решение системы уравнений (1) относительно напряжений позволяет получить выражения для их расчета:

$$\begin{cases} \sigma_z = \frac{E}{1-\mu}\left[-\frac{1}{r^2}\int_0^r \alpha T r dr + \frac{1}{r_{вн}^2}\int_0^{r_{вн}} \alpha T r dr\right] \\ \sigma_r = \frac{E}{1-\mu}\left[\frac{2}{r_{вн}^2}\int_0^{r_{вн}} \alpha T r dr - \alpha T\right] \\ \sigma_\theta = \frac{E}{1-\mu}\left[\frac{1}{r^2}\int_0^r \alpha T r dr + \frac{1}{r_{вн}^2}\int_0^{r_{вн}} \alpha T r dr - \alpha T\right] \end{cases} \quad (2)$$

Таким образом, в работе предложен алгоритм расчета термонапряжений при облучении низкоэнергетическими сильноточными электронными пучками материалов, обладающих осевой симметрией. Разработанный алгоритм апробирован для расчетов термонапряжений, возникающих в

деталях конической формы.

Сравнение расчетных значений напряжений, возникающих при электронно–лучевом облучении функциональных материалов, с пределом их прочности позволяет определить оптимальные параметры процесса обработки – плотность тока пучка и энергию частиц.

*Работа выполнена в рамках НИР № 18041В в ОмГТУ.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. А.А. Носков, В.В. Петров. Ж. физ. химии, 2006, 80, 1625-1632.
1. Z. Yu, G. Yang, W. Zhang and J. Hu, J. Mater. Process. Technol., 2018, 255, 129–136.
2. X. Yu, W. Huang, J. Shen, et. al., Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B, 2017, 409, 338–342.
3. K. Zhang, J. Ma, J. Zou and Y. Liu, J. Alloys Compd., 2017, 707, 178–183.
4. C. Zhang, Q. Gao, P. Lv, et. al., Powder Technol., 2018, 325, 340–346.
5. W. An, Y. E. Krasik, R. Fetzer, et. al., J. Appl. Phys. 2011, 110(9), 093304.
6. D. I. Proskurovsky, V. P. Rotshtein, G. E. Ozur, et. al., Surf. Coat. Technol., 2000, 125(1–3), 49–56.
7. A. V. Arkhipov, G. G. Sominski, Tech. Phys+, 2001, 46(9), 1106–1111.
8. V. P. Rotshtein, Surf. Coat. Technol., 2004, 180–181, 382–386.
9. J. Kim, W. J. Lee, H. W. Park, Appl. Therm. Eng., 2018, 128, 151–158.
10. G. E. Ozur, D. I. Proskurovsky, V. P. Rotshtein, et. al., Laser Part. Beams, 2003, 21(02), 157–174.
11. C. Lou, L. Zhang, X. Lu, et. al., J. Mater. Eng. Perform., 2017, 26(12), 5864–5870.
12. A. V. Panin, M. S. Kazachenok, O. M. Borodovitsina, et. al., AIP Conf. Proc., 2014, 1623, 467–470.
13. K. M. Zhang, J. X. Zou, B. Bolle and T. Grosdidier, Vacuum, 2013, 87, 60–68.
14. Э. А. Ткаченко, Д. В. Постников, И. А. Логачев, и др. Материаловедение, 2017, 6, 43–48.

**********

## ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ГАФНИЙСОДЕРЖАЩЕЙ КЕРАМИКИ

**Прокип В.Э.[1], Лозанов В.В.[1], Берёзин А.С.[2], Бакланова Н.И.[1]**

*[1]Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия*

*[2]Институт неорганической химии имени А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия*

*prokipvlad@gmail.com*

FUNCTIONAL PROPERTIES OF HAFNIUM-CONTAINING CERAMICS

Германат гафния $HfGeO_4$ обладает совокупностью свойств, которые делают его подходящим кандидатом в различных областях, где требуется одновременно высокая термическая стабильность, химическая инертность, высокая прочность, радиационная устойчивость материала. Кроме того, германат гафния обладает рядом свойств, которые делают его потенциальным кандидатом в качестве теплозащитного покрытия и интерфазы для высокотемпературных SiC композитов, армированных SiC волокнами. Также, в последнее время, гафнийсодержащая керамика вызывает интерес как перспективный люминофор, не требующий допирования. Наряду с химической инертностью, это свойство делает данный материал особенно востребованным в рентгенографии, при разработке флуоресцирующих чернил и материалов, содержащих флуоресцирующие частицы.

Набор литературных данных о свойствах данной системы ограничен и содержится в нескольких работах, при этом остаются недостаточно изученными фазовые равновесия, термические и другие функциональные свойства, как в массивном состоянии, так и в виде тонких покрытий. Таким образом, целью данного исследования являлось: (i) получить данное соединение различными методами, (ii) изучение его функциональных свойств для различных практических приложений.

Для синтеза германата было использовано три основных подхода: метод прямого взаимодействия при высокой температуре; термообработка смесей оксидов, подвергшихся предварительной механохимической активации; метод соосаждения гидратированных форм оксидов из совместных водных растворов солей и последующей термообработки. Фазовый состав продуктов был исследован методом рентгенофазового анализа с спектроскопией КР. Морфология и микроструктура исходных оксидов и продуктов были исследованы методами СЭМ и ПЭМ высокого разрешения. Элементный микрозондовый анализ был проведен с помощью ЭДС-спектрометров. Термическая стабильность германата до 2300°C была исследована методом фотоэмиссионного термического анализа.

Комплексом физико-химических методов было показано, что синтез гафнийсодержащей

керамики прямым взаимодействием оксидов может быть осуществлен при температурах, превышающих температуру плавления оксида германия (1115°C) и реакция протекает с заметной скоростью при 1300°C, однако выход не превышал 96%. Использование предварительной механической активации смесей оксидов позволяет снизить температуру начала взаимодействия на 200-300°C и значительно повысить скорость образования продуктов; установлен механизм процессов, предшествующих термообработке. Разработанный и оптимизированный метод соосаждения с последующей термообработкой позволил получить однофазный продукт при температурах 850-900°C. Показано, что германат гафния стабилен, по крайней мере, до температур 1800°C, а в области 1800-1850°C протекают эндотермические процессы, связанные с разложением и выделением диоксида германия в газовую фазу.

Спектр рентгенолюминесценции $HfGeO_4$, полученного керамическим методом, имеет достаточно интенсивный сигнал с максимумом при 364 нм (3.4 эВ). Для образцов, полученных с применением предварительной механообработки, видимое излучение очень слабое (короткое время механообработки) или практически незаметное (длительное время обработки). Впервые с помощью оптических методов были получены спектры люминесценции $HfGeO_4$. Они содержат широкую полосу в диапазоне 2.0-3.5 эВ с максимумом 480 нм (2.8 эВ). Согласно литературным данным, эмиссия в наблюдаемой области может быть связана с наличием кислородных вакансий в структуре.

Полученные таким образом предварительные экспериментальные данные позволяют рассматривать германат гафния как новый класс высокотемпературных материалов для различных областей науки и техники, включая фотонику.

*Работа была поддержана грантом РНФ № 18-1900075*

**********

## РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛОПРОДУКЦИИ ИЗ МАГНИТНОМЯГКОГО СПЛАВА 16Х ПОВЫШЕННОГО КАЧЕСТВА

**Ребиков Е.М., Бутрим В.Н., Каширцев В.Н., Трушникова А.С., Варламова С.Б., Каширцев В.В.**

*ОАО «Композит»*

*e.m.rebikov@gmail.com*

RESEARCH AND DEVELOPMENT OF THE METAL PRODUCTS RECOVERY USING SPECIAL-QUALITY SOFT-MAGNETIC ALLOY 16H

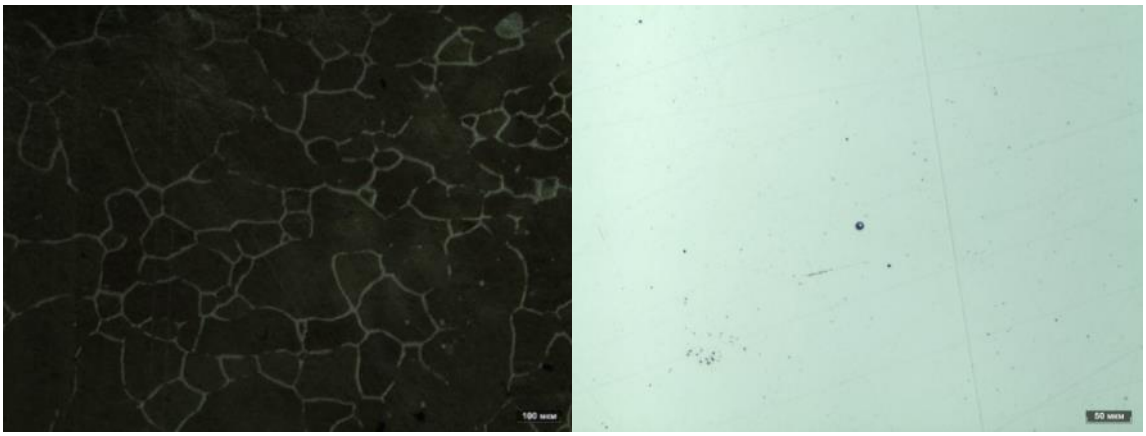
В настоящее время предприятия-изготовители ракетно-космической техники (РКТ) испытывают острую необходимость в магнитномягких сплавах. Производимый металлопрокат не удовлетворяет требованиями предприятий РКТ.

Сплав марки 16Х относится к магнитномягким, имеет высокую температуру Кюри и хорошую температурную стабильность магнитных свойств [1]. Применяется в изготовлении электронно-преобразующей аппаратуры.

В рамках работы на ОАО «Композит» применили комплексную технологию по получению стабильных свойств сплава высокого качества. Методом вакуумной индукционной плавки (ВИП) с последующим электрошлаковым переплавом (ЭШП) были получены слитки сплава 16Х. В процессе вакуумной индукционной плавки отрабатывались новые методы раскисления, модифицирования сплава, в том числе с использованием лигатур NiB, что положительно влияет на размер зерна в слитках. Выплавка проводилась по комбинированной технологии под вакуумом и в атмосфере аргона, что обеспечивает получение низкого содержания кислорода и азота и, соответственно, чистоты по неметаллическим включениям. Кроме того, подбирали температура разливки таким образом, чтобы обеспечить высокое качество поверхности слитков одновременно с минимизацией усадочной раковины. Электрошлаковый переплав под защитной атмосферой аргона обеспечивает высокую чистоту металла слитка по примесям серы и неметаллическим включениям. Направленная снизу-вверх последовательная кристаллизация металла при постоянном наличии сравнительно небольшого объема жидкого металла и высокого градиента температур в металлической ванне ограничивает развитие в слитке зональной ликвации и исключает образование в нем дефектов усадочного и ликвационного происхождения.

Металлографический анализ проводили с помощью оптического микроскопа CarlZeissAxioVert при увеличениях от ×50 до ×1000. Установлено, что поры и другие дефекты микроструктуры в сплавах 16Х отсутствуют. Неметаллические включения распределены равномерно по сечению

слитка. Количество оксидных включений в головной части слитка незначительно превышает их количество в донной части, что коррелирует с содержанием кислорода в этих частях слитка. Микроструктура сплава после химического травления в растворе Марбле приведена на рисунке 1.



(а) (б)

Рис.1 – Микроструктура сплава 16Х (а) и типичные неметаллические включения (б)

Сплав 16Х обладает хорошими технологическими свойствами при горячем (прессование, ковка, прокатка на пруток и лист) и холодном переделе. Имеет широкий температурный интервал пластичности от 850 °С до 1200 °С. В связи с большой склонностью сплава к росту зерна деформацию (прессование, ковку и горячую прокатку) сплава рекомендуется начинать при температуре (1050-1170) °С и заканчивать не ниже 850 °С.

Для получения прутков из слитков сплава 16Х использовали прессование по схеме всестороннего сжатия на диаметр Ø60 мм с дальнейшей ковкой заготовки на конечный диаметр. Целью выбранного режима горячей деформации являлось получение необходимого размера зерна.

Термическую обработку образцов из сплава 16Х проводили в вакуумной печи марки СНЗ-1,3 1/20-И1 при остаточном давлении на выше $10^{-4}$ мм рт.ст. Установили, что рациональный режим термической обработки для получения требуемого размера зерна с сохранением магнитных и механических свойств обеспечивает отжиг в вакууме при Т= 1175 °С, $\tau$ = 5 ч, охлаждение со скоростью 100 °С /час до 730 °С и дальнейшим охлаждением со скоростью не менее 400 °С/час до 150 °С. В тоже время, при медленном охлаждении после изотермической выдержки при отжиге происходит выделение σ – фазы (FeCr), отрицательно сказывающейся на свойствах металла. На рисунке 2 представлена опытная партия полученных прутков.



Рис. 2 – Опытная партия магнитномягкого сплава 16Х

По результатам проведенной работы были получены стабильные высокие магнитные и механические свойства на образцах из сплава 16Х. Результаты приведены в таблице 1. Разработанная технология позволяет получить металлопродукцию из магнитномягкого сплава 16Х. Химический состав, механические и физические свойства образцов сплава 16Х после термической обработки, указанной в соответствующих ТУ, удовлетворяют требованиям ТЗ. Опытная партия была опробована на предприятиях-изготовителях РКТ в составе готовых изделий. Получены высокие результаты.

Таблица 1 – Механические свойства образцов сплава 16Х

| № плавки | Временное сопротивление, $\sigma_в$, МПа | Предел текучести, $\sigma_{0,2}$, МПа | Относительное удлинение, δ, % |
|---|---|---|---|
| 119 | 286 ± 4 | 195 ± 4 | 27 ± 2 |
| 124 | 280 ± 2 | 174 ± 1 | 26 ± 3 |
| Требования ТЗ | 230-290 | > 160 | 20-30 |

Таблица 2 – Физические свойства образцов сплава 16Х

| № плавки | Индукция, Тл, при напряженности магнитного поля, А/см | | Коэрцитивная сила $H_c$, Э |
|---|---|---|---|
| | $B_{25}$ | $B_{100}$ | |
| 119 | 1,36 ± 0,01 | 1,59 ± 0,02 | 0,05 ± 0,01 |
| 124 | 1,37 ± 0,01 | 1,56 ± 0,01 | 0,06 ± 0,00 |
| Требования ТЗ | ≥ 1,2 | ≥ 1,45 | ≤ 0,1 |

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Молотилов Б.В. Прецизионные сплавы. Справочник. – 2-е изд. – М.: Металлургия, 1983. 131 с.

**********

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ МЕЖДУ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ И ТЕКСТУРОЙ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК НИТРИДА АЛЮМИНИЯ С ПОМОЩЬЮ КР СПЕКТРОСКОПИИ

**Редькин А.Н., Корепанов В.И., Якимов Е.Е., Рощупкин Д.В.**

*Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российской академии наук, Черноголовка, Россия*

arcadii@iptm.ru

INVESTIGATION OF THE CORRELATION BETWEEN PIEZOELECTRIC CHARACTERISTICS AND TEXTURE OF POLYCRYSTALLINE ALUMINUM NITRIDE FILMS BY RAMAN SPECTROSCOPY

Нитрид алюминия перспективен для применения в различных современных устройствах, таких как электроакустические преобразователи, источники излучения в глубокой УФ области, коротковолновые лазеры, УФ детекторы. Из-за существенных ограничений при выращивании монокристаллов AlN, большой интерес привлекают работы по получению высококачественных пленок нитрида алюминия на различных подложках. Вследствие отсутствия центральной симметрии в вюрцитной кристаллической структуре некоторые свойства пленок AlN, такие как спонтанная и пьезоэлектрическая поляризация вдоль кристаллографической оси *c*, существенно зависят от текстуры. Поэтому хорошая текстура пленок, наряду с высоким кристаллическим качеством, является важным требованием для ряда практических применений.

В настоящей работе для получения пленок нитрида алюминия использовалась разработанная нами ранее простая разновидность хлорид-гидридного метода газофазного химического осаждения [1]. В качестве исходных компонентов для синтеза использовали высокочистые металлический алюминий и хлорид аммония. Было получено и исследовано большое количество образцов заведомо различного качества для того, чтобы получить возможность сопоставления пьезоэлектрических характеристик с другими свойствами образцов и условиями их синтеза. Установлено, что наиболее информативными для оценки качества пленок нитрида алюминия являются спектры комбинационного рассеяния. Известно, что интенсивность различных полос в КР спектрах AlN зависит от направления возбуждения (вдоль или поперек оси поляризации *c*) [2]. В частности, у пленок с хорошей текстурой при возбуждении вдоль оси поляризации в интенсивность полосы $E_2$(high) является максимальной, а полоса $A_1$(TO) практически исчезает. В то же время, в спектрах таких образцов при возбуждении поперек оси поляризации (перпендикулярно поперечному сколу) практически отсутствует полоса $E_2$(high), тогда как интенсивность полосы $A_1$(TO) сильно возрастает (рис. 1).

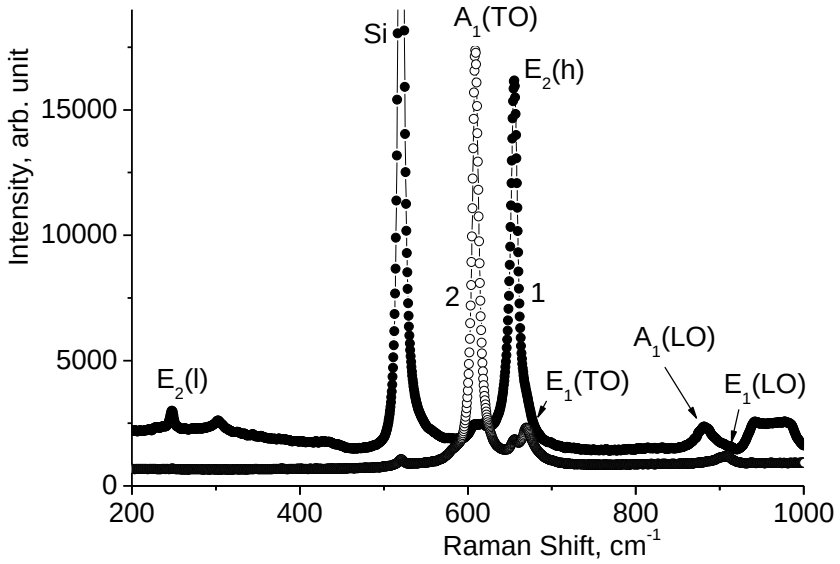



Рис. 1. КР спектры текстурированной пленки AlN на кремниевой подложке при возбуждении: 1 – вдоль оси поляризации *c*; 2 – перпендикулярно оси поляризации *c*.

В данной работе мы впервые исследовали взаимосвязь этих параметров с пьезоэлектрическими характеристиками пленок AlN. Установлено, что такая взаимосвязь действительно существует. Величина пьезомодуля исследуемых пленок, измеренная квазистатическим методом, варьировалась от 2.5 до 6.5 пК/Н. Для пленок с большим значением пьезомодуля (5 – 6.5 пК/Н) отношение площади пика $A_1$(TO) к площади пика $E_2$(high) в КР спектре при «вертикальном» возбуждении составляла 0.05-0.08. Соответственно, отношение площади пика $E_2$(high) к площади пика $A_1$(TO) в спектре при «горизонтальном» возбуждении составляла 0.05-0.07. В то же время, для пленок с величиной пьезомодуля 2.5 – 3.5 пК/Н эти значения находились в пределах 0.13-0.24 и 0.4-0.6 соответственно. Более того, графики зависимости величин пьезомодуля от логарифма соотношения интенсивностей пиков в КР спектре довольно хорошо описываются прямыми линиями (рис.2).

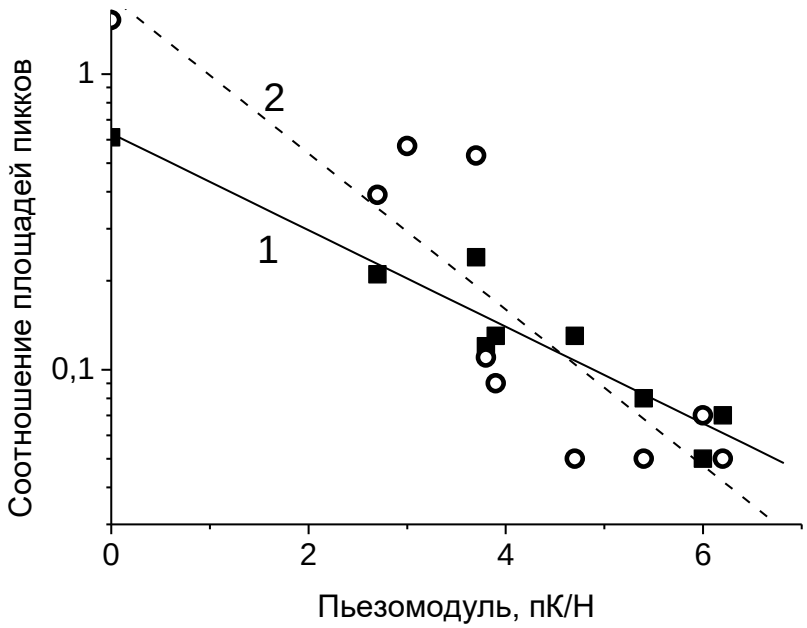



Рис. 2. Зависимость от пьезомодуля пленки AlN: 1 – отношение площадей пиков $E_2$(high)/$A_1$(TO) при облучении вдоль оси поляризации *c*; 2 - отношение площадей пиков $A_1$(TO)/$E_2$(high) при облучении перпендикулярно оси поляризации *c*.

Таким образом, соотношение интенсивностей полос $E_2$(high) и $A_1$(TO) в КР спектрах является хорошим критерием для оценки пьезоэлектрических характеристик пленок нитрида алюминия.

Полезную информацию для прогноза пьезоэлектрических свойств пленок дает также рентгеновская дифрактометрия. В дифрактограммах пленок с высоким пьезоэлектрическим модулем присутствуют только рефлексы, отвечающие межплоскостным расстояниям AlN (002) и AlN (002). Наличие в дифрактограммах пленок других рефлексов: AlN (100), AlN (101), свидетельствует о более низких пьезоэлектрических характеристиках.

*Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ, грант № 16-02-00600а.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Редькин А.Н., Грузинцев А.Н., Маковей З.И., Таций В.И., Якимов Е.Е. / Неорган. материалы, 2006, 42, 695-699.

2. Wei Zheng, Rui Sheng Zheng, Hong Lei Wu, Fa Di Li / Journal of Alloys and Compounds, 2014, 584, 374–376.

**********

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФУНДАМЕНТАЛЬНОГО МЕХАНИЗМА ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В РЕАКЦИОННЫХ РАСТВОРАХ НАПРАВЛЕННОЕ НА СОЗДАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ

**Росляков С. И.[1], Мукасьян А. С.[2,1]**

*[1]Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия*

*[2] Университет Нотр Дам, Нотр Дам, США*

*roslyakov.si@misis.ru*

## EXPERIMENTAL STUDIES OF THE FUNDAMENTAL MECHANISM FOR PHASE FORMATION IN REACTIVE SOLUTIONS TOWARD CREATION OF THE FUNCTIONAL HIGH ENTROPY ALLOYS

Roslyakov S. I.[1], Mukasyan A. S.[2,1]

Solution combustion synthesis (SCS) is a versatile method for fabrication of variety of materials. SCS is based on generic idea of using exothermic self-sustained (combustion) reactions, which can be initiated in solutions of oxidizer (typically metal nitrates) and fuel (glycine, urea, citric acid etc.). Accounting chemical nature of the mixture it was for the long time accepted that only oxides can be produced by this approach.

During the last three years, the SCS field has experienced an explosion of interest with more than hundreds articles published. The published papers are related to different science and engineering disciplines, including synthetic inorganic chemistry and electrochemistry, chemical and electrical engineering, bio- and materials science. Such rapid success in a variety of applications became possible due to recent breakthroughs in understanding of fundamental mechanism of structure and phase formation during SCS that allowed us to synthesize several transition metals (Ni, Cu, Co) and alloys (CuNi, NiCo). It was shown that the combustion of nickel (and/or copper) nitrate and glycine mixture at near-stoichiometric and fuel-lean conditions indeed produces fine oxide powders. However, excessive quantities of fuel lead to the formation of pure metal or alloy. A new class of metal-based materials produced by SCS opens vast opportunities for this flexible method to synthesize a wide range of compounds with tailored nanostructures and properties.

These promising results suggest that by understanding the fundamentals of combustion in reactive solutions we will able to synthesize other compounds including intermetallics, carbides, nitrides and others, thus significantly widen specter of SCS materials. It is worth noting that since reactants are mixed on molecular level in the solutions it is typically leads to formation of high surface area, nano-structured powders with small crystallites, which is not easy to produce by other techniques.

In the present work, we report about several new modifications of SCS method to produce intermetallics, carbides and alloys. In particularly two approaches should be outlined: (i) so-called, catalytic SCS, where existence of one metal promotes reduction during combustion; (ii) synthesize by using media, which contains both reactive solution and solid metals, i.e. combination of solution and heterogeneous combustion.

It was demonstrated that these approaches allow one-step synthesis of alloys ($Fe_xCu_y$, CuNiCo, CuNiCoFe), nitrides ($Fe_3N$), intermetallics ($Fe_xNi_y$, $Fe_xCo_y$, $Ni_xAl_y$) and carbonitrides ($Fe_3N_{1-x}C_x$) obtained during solution combustion process under different synthesis conditions.

Синтез «горением растворов» (СГР) является универсальным методом, который позволяет

получать огромное разнообразие наноматериалов. СГР основан на общей идеи использования самоподдерживающейся экзотермической реакции (горение), которая инициируется в растворах, содержащих окислитель (обычно это нитраты металлов) и органическое топливо (глицин, мочевина, лимонная кислота и др.). Принимая во внимание химическую природу смеси, продолжительное время считалось, что продуктами такой реакции могут быть только оксиды. Общеизвестно, что высокотемпературное разложение нитратов металлов приводит к формированию соответствующих оксидов.

В течение последних трех лет интерес к синтезу резко возрос, что выразилось более чем в 700 опубликованных научных работах. Опубликованные работы относятся к различным дисциплинам науки и инженерии, включая синтетическую неорганическую химию, электрохимию, химическую и электротехническую инженерию, биоматериалы, материаловедение. Столь быстрый успех во многих отраслях стал возможен благодаря недавним прорывным результатам относящихся к пониманию фундаментальных механизмов структуро- и фазообразования протекающих в течении СГР, что позволило нам синтезировать некоторые переходные металлы (Ni, Cu, Co) и сплавы (CuNi, NiCo). Было показано, что горение смеси нитратов никеля и/или меди и глицина в условиях близких к стехиометрическим или при недостатке топлива приводит к формированию тонкодисперсных оксидных порошков. При этом избыточное количество топлива позволяет синтезировать чистые металлы или сплавы. Новый класс материалов на основе металлов, полученных данным способом, открывает широкие возможности для этого метода синтеза и позволяет синтезировать широкий диапазон соединений с требуемыми наноструктурами и свойствами.

Накопленные результаты предполагают, что с пониманием фундаментальных механизмов горения в реакционных растворах мы сможем синтезировать и другие соединения, например, интерметаллиды, карбиды, нитриды и др., что также существенно расширит спектр материалов, получаемых посредством горения растворов, что и является целью текущей работы. Немаловажным является факт, что реагенты в растворах смешаны на молекулярном уровне, что обычно приводит к формированию высокой удельной поверхности, наноструктурированности порошков с малыми размерами кристаллитов и что не так просто достичь традиционными способами.

В данной работе мы представляем данные о некоторых модификациях СГР метода для синтеза интерметаллидов, карбидов и многокомпонентных сплавов. В частности, два подхода будут отражены: 1) каталитический эффект СГР (где присутствие переходного металла способствует полному восстановлению оксидов во время реакции горения); 2) синтез с использованием среды, которая содержит реакционный раствор и металл в твердом состоянии, т.е. комбинация методик СГР и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС).

В работе было продемонстрированно, что предложенные подходы позволяют получать сплавы ($Fe_xCu_y$, CuNiCo, CuNiCoFe), нитриды ($Fe_3N$), интерметаллиды ($Fe_xNi_y$, $Fe_xCo_y$, $Ni_xAl_y$) и карбонитриды ($Fe_3N_{1-x}C_x$) с помощью одностадийного синтез горением растворов при различных условиях синтеза.

*The authors gratefully acknowledge the financial support of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation in the framework of Increase Competitiveness Program of NUST «MISiS» (№ К2-2018-009), implemented by a governmental decree dated 16th of March 2013, N 211, as well as RFBR according to the research project № 18-03-00306.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. A. Varma, A.S. Mukasyan, A.S. Rogachev, K. Manukyan, Chemical Review, 2016, 116, 14493-14586.
2. K.C. Patil, M.S. Hegde, T. Rattan, S.T. Aruna, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, Singapore, 2008.
3. S.T. Aruna, A.S. Mukasyan, Curr. opinion in solid state materials science, 2008, 12, 44-50.
4. K.V. Manukyan, A. Cross, S.I. Roslyakov, et al., J. Phys. Chem. C, 2013, 117, 24417-24427.
5. A. Kumar, E.E. Wolf, A.S. Mukasyan, AIChE J., 2011, 57, 3473−3479.
6. A. Cross, S.I. Roslyakov, K.V. Manukyan, et al., J. Phys. Chem. C, 2014, 118, 26191-26198.

**********

# ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ОСОБЕННОСТИ МИКРОСТРУКТУРЫ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

**Рыбин В.В.[1], Кузьмин И.И.[1], Сушкова А.А[1]**

*[1]Ульяновский государственный университет, Ульяновск, Россия*

*vlad_rib@mail.ru*

THERMOPHYSICAL PROPERTIES AND MICROSTRUCTURE OF THE COMPOSITE MATERAIL FOR SPECIAL APPLICATION

Данная работа посвящена исследованию тепловых свойств композиционного материала применяемого на предприятиях атомной промышленности для получения трансурановых элементов, в частности – калифорния 252. В состав изделий из него, на начальном этапе, входит оксид плутония или кюрия, ядра которых, в условиях нейтронного облучения реактора, испытывают цепочку превращений.

Особенностью рассматриваемых процессов является долговременное воздействие на материал высокой температуры и давления в сочетании с мощным нейтронным потоком, что может являться причиной возникновения механических напряжений и нарушения геометрии образца. В критической ситуации возможно даже его частичное разрушение и попадание фрагментов в теплоноситель.

Изучение теплофизических свойств используемого материала позволит смоделировать поведение образцов при заданных нейтронно-физических параметрах работы реактора, спрогнозировать развитие критических ситуаций и выявить безопасные области изменения температуры.

В данной работе использовался модельный композит на основе алюминиевого порошка марки ПА-4 и оксид неодима, сходный по своим свойствам с упомянутыми выше оксидами плутония и кюрия. Цилиндрический образец диаметром 13 мм и высотой 4 мм был выполнен методами порошковой металлургии и по своей геометрии соответствовал реально применяемым.

Элементный состав образца был определен с помощью микрорентгенофлуоресцентного анализатора Bruker M4 TORNADO. Содержание алюминия, неодима и кислорода составило соответственно 95.99, 1.60 и 2.41%.

Плотность материала была измерена методом гидростатического взвешивания и составила 2,5 г/см$^3$. Указанное значение свидетельствует о значительной пористости вещества, обусловленной технологией его получения.

Исследования микроструктуры образца проводились на сканирующем электронном микроскопе Phenom ProX. Результаты металлографических исследований показали, что объемная доля включений оксида составила 2,25-2,45%, а их средний размер 0,8-1,2 мкм. Поры заняли 5,3-5,5% объема. Подобное строение композита определило и его тепловые свойства.

Коэффициенты тепло- и температуропроводности были получены с помощью импульсного лазерного анализатора теплопроводности Linseis LFA 1000.

Результаты измерений показали, что в диапазоне температур 22-27 °С материал имеет теплопроводность 4.3-3.6 Вт/(м·К), что значительно меньше показателей для литого алюминия и спеченного порошка (220 и 200 Вт/(м·К) при 23 °С соответственно) и даже оксида алюминия (37 Вт/(м·К) при 23 °С).

Столь низкие значения теплофизических свойств композита свидетельствуют о плохом тепловом контакте различных фаз в его структуре, большом объеме внутренних пор с нулевой теплопроводностью. Кроме того, частицы порошка окисляются в процессе спекания и оказываются в оболочках из низкотеплопроводного оксида.

Проведенные исследования подтверждают необходимость более контролируемого процесса спекания композита под высоким вакуумом и повышенном давлении прессования. Низкая теплопроводность исследуемого материала является его особенностью, которая должна быть учтена при подборе тепловых режимов работы реактора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. *Кайгородов А.С., Заяц С.В., Никонов А.В., Паранин С.Н.* Исследование физических свойств композита Al+$Al_2O_3$, полученного динамической пластической деформацией // Перспективные материалы. 2016. №8. С.48-56.

2. *Пугачева Н.Б., Мичуров Н.С., Быкова Т.М.* Структура и свойства композиционного материала Al/SIC // Физика металлов и металловедение. 2016. Т.117. № 6. С. 654-660.

3. *Русин Н.М., Скоренцев А.Л., Криницын М.Г.* Структура и механические свойства спеченного композита (Al–0,5 Si) – 40 SN // Перспективные материалы. 2017. №1. С.30-38.

**********

**ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОЙ КЕРАМИКИ И СПЛАВОВ В СИСТЕМАХ Hf, Ta, Ti, Nb, Mo, Zr, C.**

**Седегов А.С., Кусков К.В., Непапушев А.А[1], Архипов Д.И., Московских Д.О.**

*Национальный исследовательский технологический университет «Московский институт сталей и сплавов, Москва, Россия*

sedegov.alex@yandex.ru

MECHANOSYNTHESIS AND STUDY OF HIGH ENTROPY ALLOYS AND CERAMICS IN SYSTEMS Hf, Ta, Ti, Nb, Mo, Zr, C.

The purposes of this work are to obtain and study high-entropy alloys and ceramics based on the compositions of the resulting alloys by methods of high-energy ball milling (so-called mechanical alloying or synthesis) and consolidation by spark plasma sintering.

An investigation of the influence of the treatment time and the sintering temperature showed the presence of a change in the phase composition, confirmed by XRD analyses, shown on fig 1 and fig 2.

Высокоэнтропийные материалы по определению содержат пять или более основных элементов с концентрацией от 5% до 35%. Они как правило характеризуются широким спектром свойств и являются весьма перспективной областью для исследований и применений [1]. Эквимолярный состав HfTaTiZrNbMo был изучен в работе [2] и показал высокие свойства прочности при комнатной температуре и до 1200˚С. Высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) получают как правило дуговой плавкой. Однако такой вид производства приводит к образованию дендритной структуры, что приводит к ухудшению механических свойств. Для сохранения квазикристаллической структуры материала выгодным вариантом является порошковая металлургия. Так же в качестве нового класса высокоэнтропийных материалов Jian Luo и др. в работе [3] был представлен диборид на основе исследуемой системы Hf-Ta-Ti-Nb-Mo-Zr, обладающий свойствами сверх высокотемпературного материала. Материал был получен комбинацией высокоэнергетической обработки в шаровой мельнице и консолидацией в установке искрового плазменного спекания. Поэтому было решено проводить исследование данной системы, получив высокоэнтропийный сплав и керамику на основе этого сплава.

Для проведения исследований использовались металлические порошки Hf, Ta, Ti, Nb, Zr, Mo высокой чистоты (> 99.2%) и графит (99.8%). Для получения ВЭС порошки были обработаны на шаровой планетарной высокоэнергетической мельнице (ШПВМ) (Активатор 2S, Новосибирск) в течение 90 минут (соотношение массы шаров к массе порошка – 20:1, коэффициент вращения барабанов относительно водила k=1.0), с последующей консолидацией под давлением в установке искрового плазменного спекания (Labox SPS 500, Япония) при температурах 800, 1100 и 1300˚С, скорость нагревания составила 100˚С/мин, время выдержки 5 минут, давление прессования – 50 МПа. Получение высокоэнтропийной керамики (ВЭК) проводилось несколькими методами: добавлением в аморфный порошок ВЭС (после 90 минут обработки в мельнице) графита в эквимолярном соотношении и последующая активация в течение 2 и 5 минут в ШПВМ; механоактивация порошков и последующий самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС); механосинтез одновременно порошков металлов и графита в течение 120 минут в ШПВМ и последующая консолидация при температуре 2000 ˚С в установке искрового плазменного спекания.

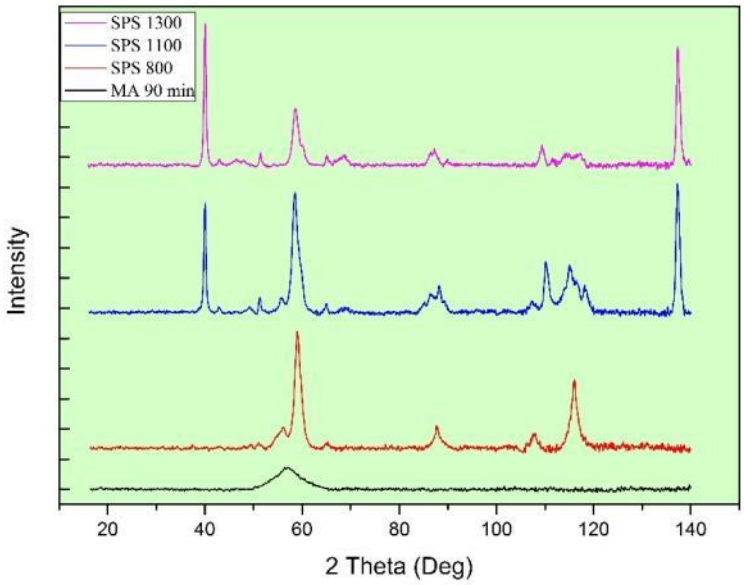



Рис. 1 – Результаты рентгенофазового анализа порошка и объёмного материала высокоэнтропийного сплава HfTaTiZrNb после активации и спекания.

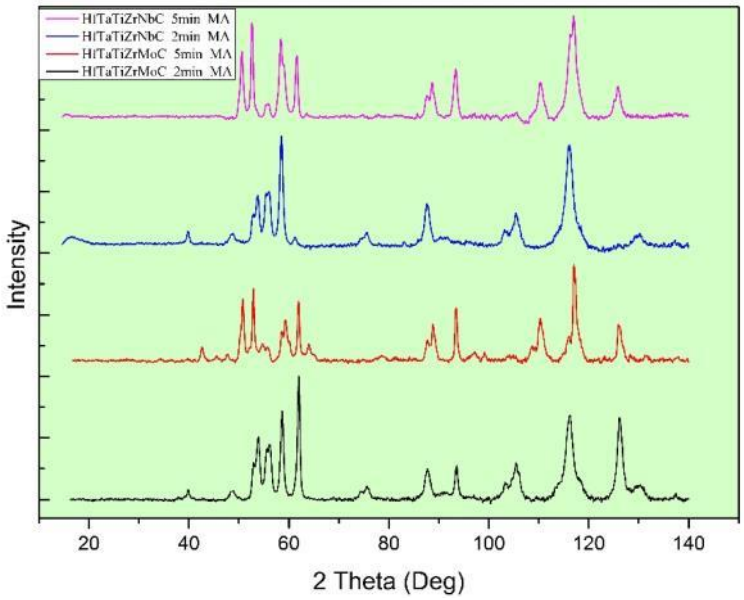



Рис. 2 – Результаты рентгенофазового анализа порошков высокоэнтропийной керамики после механоактивации.

После высокоэнергетической обработки порошки металла перешли в аморфное состояние, что подтверждается результатом РФА, представленном на рисунке 1. Во время спекания проходит образование ВЭС, так же подтверждающийся РФА на рисунке 1. Механоактивация порошков металла и графита не дала особых результатов - рисунок 2, активированная реакционная смесь возгоралась на воздухе, что приводило к образованию оксидов, пагубно влияющих на свойства ВЭК.

В результате обработки на ШПВМ были получены порошки высокоэнтропийных сплавов и керамики. Так же были получены компактные образцы высокоэнтропийных материалов и проведены исследования механических свойств, показавшие высокие результаты.

СПИСОК ЛИЕТАРТУРЫ:

1. *Yong Zhang, Ting Ting Zuo, Zhi Tang et al.* // Progress in Materials Science 61 (2014) 1–93.

2. *Chien-Chang Juan, Ming-Hung Tsai, Che-Wei Tsai, Chun-Ming Lin* // Intermetallics 62 (2015) 76-83.

3. *Adrien Fourmont, Sophie Le Gallet, Olivier Politano, Florence Baras* // 4th International Workshop on spark plasma sintering, 23 – 25 May, Cagliari, Italy, (2018).

**********

# ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ СЕРОВОДОРОДА НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ВЫДЕЛЕНИЯ КСЕНОНА ПРИ ИЗВЛЕЧЕНИИ ЕГО ИЗ ПРИРОДНОГО ГАЗА МЕТОДОМ ГАЗОГИДРАТНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

**Сергеева М.С., Петухов А.Н., Малышев В.М., Воротынцев В.М.**

*Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород, Россия*

*sergeeva.m.s@rambler.ru*

INFLUENCE OF HYDROGEN SULPHIDE CONCENTRATION ON EFFICIENCY OF XENON RECOVERY FROM NATURAL GAS BY GAS HYDRATE CRYSTALLISATION

Sergeeva M.S., Petukhov A.N., Malyshev V.M., Vorotyntsev V.M.

Because in different natural gas-field hydrogen sulfide concentrations are various, the aim of work is a study of the influence of hydrogen sulfide concentration on the efficiency of xenon recovery from natural gas by gas hydrate crystallisation. It has been established that when hydrogen sulphide concentration is increased from $3.08 \cdot 10^{-4}$ vol.% to 4.88 vol.% xenon distribution coefficient decreases exponentially by 1.95 times. The fraction of small gas hydrate cavities filled with xenon decreases faster (by 2.47 times) than the fraction of large gas hydrate cavities filled with xenon (by 1.78 times). Xenon concentration in gas phase decreases insignificantly (by 1.05 times), while the xenon concentration in the gas hydrate phase decreases by 2.05 times. Thus, to efficiently xenon recovery from natural gas, it is necessary to have a gas mixture composition with a minimum impurity concentration with a dissociation pressure close to xenon, which can be realised using the gas hydrate-membrane method.

Содержание ксенона в атмосфере Земли составляет $8.70 \cdot 10^{-6}$ об.% [1], а содержание ксенона в природном газе составляет 0.15 об.% [2]. Поэтому извлечение ксенона из природного газа может являться приоритетным направлением. Основным компонентом природного газа является метан, давление диссоциации которого намного больше давления диссоциации выделяемого газа – ксенона. Из-за различия в давлениях диссоциации для эффективного выделения ксенона из природного газа может быть использован метод газогидратной кристаллизации.

Спецификации трубопроводов природного газа требуют снижения концентрации сероводорода до $3.00 \cdot 10^{-4}$ об.% от общей серы [3]. При использовании газогидратно-мембранного метода вместе с сероводородом из-за близких физико-химических свойств из природного газа может удаляться ксенон. Так как концентрации сероводорода в различных месторождениях природного газа отличаются, то для оптимизации процесса извлечения ксенона из природного газа проведено математическое моделирование процесса гидратообразования на основе газовой смеси, приближенной к составу природного газа – $CH_4+H_2S+CO_2+Xe$ при нормированном увеличении концентрации сероводорода от $3.08 \cdot 10^{-4}$ об.% до 4.88 об.%, постоянном давлении газовой смеси равном 2496 кПа и температуре процесса гидратообразования равной 273.15 К.

Установлено, что при увеличении концентрации сероводорода от $3.08 \cdot 10^{-4}$ об.% до 4.88 об.% коэффициент распределения ксенона экспоненциально уменьшается в 1.95 раз. При оптимальных газодобывающих условиях (концентрация сероводорода снижена до $3.08 \cdot 10^{-4}$ об.%) коэффициент распределения ксенона максимальный и составляет 12.25.

Доля заполненных ксеноном малых газогидратных полостей уменьшается быстрее (в 2.47 раз), чем доля заполненных ксеноном больших газогидратных полостей (в 1.78 раз). Это связано с тем, что ксенон преимущественно заполняет малые газогидратные полости, в то время как большие газогидратные полости преимущественно заняты молекулами сероводорода.

Концентрация ксенона в газовой фазе уменьшается незначительно (в 1.05 раз), в то время как концентрация ксенона в гидратной фазе уменьшается в 2.05 раз. Это связано с тем, что сероводород в основном концентрируется в гидратной фазе. Таким образом, для эффективного выделения ксенона из природного газа необходим состав газовой смеси с минимальной концентрацией примесей с близким к ксенону давлением диссоциации, что может быть реализовано с помощью газогидратно-мембранного метода.

Преимущества метода газогидратной кристаллизации: простота экспериментальной установки; процесс газогидратной кристаллизации возможен при температурах выше 273.15 К; возможна транспортировка газов в газогидратном состоянии при атмосферном давлении; высокая вместимость газов из-за клатратной структуры газовых гидратов; безопасность транспортировки газов, т.к. отсутствует возможность внезапного взрыва.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 17-79-20286).*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:
1. *Godish T., Davis W.T., Fu J.S.* Air quality. Boca Raton: CRC Press, 2014. 542 p.
2. *Сметанников В.П., Орлов А.Н., Малинин Н.Н., и др.* Способ получения ксенонового концентрата из природного горючего газа, продуктов его переработки, включая техногенные отходящие газы, и устройство для его реализации (варианты). Патент RU 2466086C2, 2010.
3. *Kohl A.L., Nielsen R.B.* Gas purification. Houston: Gulf Publishing, 1997. 1415 p.

**********

## МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ГЛУБОКОЙ ОЧИСТКИ СЖИЖЕННЫХ ГАЗОВ В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ НАСАДОЧНОЙ РЕКТИФИКАЦИОННОЙ КОЛОННЕ СО СРЕДНИМ КУБОМ В СРЕДЕ ASPEN PLUS DYNAMICS

**Шаблыкин Д.Н., Трубянов М.М., Кондрашина К.А., Петухов А.Н., Воротынцев И.В.**
*Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород, Россия*
dimanshab@mail.ru

SIMULATION OF LIQUIFIED GASES HIGH PURIFICATION KINETICS IN A MIDDLE-VESSEL BATCH DISTILLATION COLOUMN IN ASPEN PLUS DYNAMICS

Shablikin D.N., Trubyanov M.M., Kondrashina K.A., Petukhov A.N., Vorotyntsev I.V.

A model of a packed batch middle-vessel distillation column in Aspen Plus Dynamics has been developed and implemented. The technological scheme of the distillation column with the stripping and enrichment section is based on two RADFRAC units (with a condenser for the upper separation section and with a reboiler for the lower one) and a FLASH2 separator model for the implementation of the middle vessel. A system of shut-off and control valves and pumps was used to regulate the irrigation of the separation sections, control the trapping of liquid in the storage tanks and in the middle vessel, and control the flow of impurity fractions withdrawal. At the first stage of the simulation, the process flow was optimized in the format of a continuous rectification process in Aspen Plus steady-state simulation for an ammonia-based model system with an initial concentration of higher-boiling (water) and a lower-boiling (nitrogen) impurity at 0.1%. The calculation of the thermodynamic properties of the system was carried out using a pack based on the PengRobinson equation of state with the modification of Boston-Mathias (PR-BM) (at a pressure of 5-10 atm and room temperature). The optimum geometric characteristics of the column were determined, the hydrodynamic characteristics of the separation sections, the temperature, the pressure and the density of irrigation, the power of the evaporator and the condenser were calculated. A comparative evaluation of the efficiency of separation in various variants of the organization of the high purification process in a column with additional membrane modules was carried out. The optimal conditions for the process of ammonia purification in an integrated (hybrid) scheme for obtaining a product of > 99.9999% purity with minimization of the time and energy intensity of the process and maximization of the recovery degree are considered. A number of optimal schemes for organizing a hybrid rectification process in conjunction with membrane gas separation for deep purification of technical ammonia for the purpose of subsequent experimental verification were developed.

Для исследований в области систем контроля и оптимизации периодических и непрерывных химических процессов в последнее время широко используются коммерческие симуляторы стационарных и периодических процессов. Они предоставляют возможность точно предсказать динамику довольно сложных управляющих структур, посредством моделирования переходных процессов [1]. Однако встроенные в Aspen модели периодических колонн включают варианты только с нижним кубом и не позволяют моделировать процесс периодической ректификации в двухсекционной колонне со средним кубом.

В настоящей работе была разработана и реализована модель насадочной периодической ректификационной колонны со средним кубом и модулями мембранного газоразделения в среде симулятора химико-технологических процессов Aspen Plus Dynamics ®. Технологическая схема ректификационной колонны с секцией обеднения и обогащения создана на базе двух RADFRAC блоков (с конденсатором для верхней разделительной секции и с ребойлером для нижней) и модели сепаратора FLASH2 для реализации среднего куба. Использована система запорно-регулирующих клапанов и насосов для регулировки орошения разделительных секций, контроля захвата жидкости в

накопителях секций и в среднем кубе, контроля потоков отбора примесных фракций. На первом этапе моделирования технологическая схема оптимизировалась в формате непрерывного процесса ректификации в Aspen Plus steady-state simulation для модельной системы на основе аммиака с начальной концентрацией вышекипящей (воды) и нижекипящей (азота) примеси на уровне 0.1%. Расчет термодинамических свойств системы проводился с использованием пакета на основе уравнения состояния PengRobinson с модификацией Boston-Mathias (PR-BM) (при давлении 5-10 атм и комнатной температуре). Определены оптимальные геометрические характеристики колонны, рассчитаны гидродинамические характеристики разделительных секций, температура, давление и плотность орошения, мощность испарителя и конденсатора.

Проведена сравнительная оценка эффективности разделения в различных вариантах организации процесса глубокой очистки в колонне с дополнительными мембранными модулями. Рассмотрены оптимальные условия процесса очистки аммиака в интегрированной (гибридной) схеме для получения продукта чистотой >99.9999% с минимизацией времени и энергоемкости процесса и максимизацией степени выделения. Разработан ряд оптимальных схем организации гибридного ректификационного процесса в сопряжении с мембранным газоразделением для глубокой очистки технического аммиака с целью последующей экспериментальной верификации.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 17-79-20286.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. *Luyben, William L.* J. Proc. Control.,2015, 33, 49-59.

**********

## СИНТЕЗ БАДДЕЛЕИТЦИРКОНОВОЙ КЕРАМИКИ ИЗ АКТИВИРОВАННОГО ГИДРОДИФТОРИДОМ АММОНИЯ СЫРЬЯ

**Шарафеев Ш.М., Погребенков В.М.**

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия*

sms4@tpu.ru

BADDELEYITE-ZIRCON CERAMICS SYNTHESIS FROM THE FEEDSTOCK ACTIVATED BY AMMONIUM HYDROFLUORIDE

The objective of this work is to establish the influence of the activation of plasma dissociated zircon (PDZ) by ammonium hydrofluoride to $ZrSiO_4$ – $ZrO_2$ ceramics phase composition and its properties. Activation of PDZ caused to intense the sintering and the phase-synthesis of the zirconia-zircon ceramics.

Интерес к композитам системы $ZrSiO_4$ – $ZrO_2$ обусловлен высокими эксплуатационными свойствами данной керамики: высокая термостойкость при малом КТР, огнеупорность и химическая стойкость. Недостатками существующих методов синтеза бадделеитоцирконовой керамики [1 – 3] являются в общем случае дороговизна исходного сырья и энергоемкость процессов. Альтернативой является использование плазмодиссоциированного циркона (ПДЦ) в качестве исходного материала [4], при этом регулирование фазового состава керамики и активация сырья могут быть осуществлены путем обработки ПДЦ расплавленным гидродифторидом аммония (ГДФА).

Установлено, что активация ПДЦ достигается за счет сублимационной очистки нелетучих продуктов фторирования от гексатфоросиликата аммония, образующегося в результате взаимодействия аморфного кремнезема с ГДФА. Дополнительная активация ПДЦ в твердофазных процессах достигается за счет ступенчатого разложения гептафтороцирконата аммония до тетрафторида циркония, имеющего большую реакционную способность в реакции синтеза циркона по сравнению с соответствующим оксидом.

Состав керамики на основе активированного ПДЦ (рис. 1а) сложен фазами циркона и бадделеита, при этом содержание бадделеита увеличивается по мере увеличения содержания ГДФА в исходной шихте. Обработка ПДЦ гидродифторидом аммония препятствует появлению фазы диоксида кремния (рис. 2а), которая снижает эксплуатационные свойства керамики на основе циркона [2, 3].

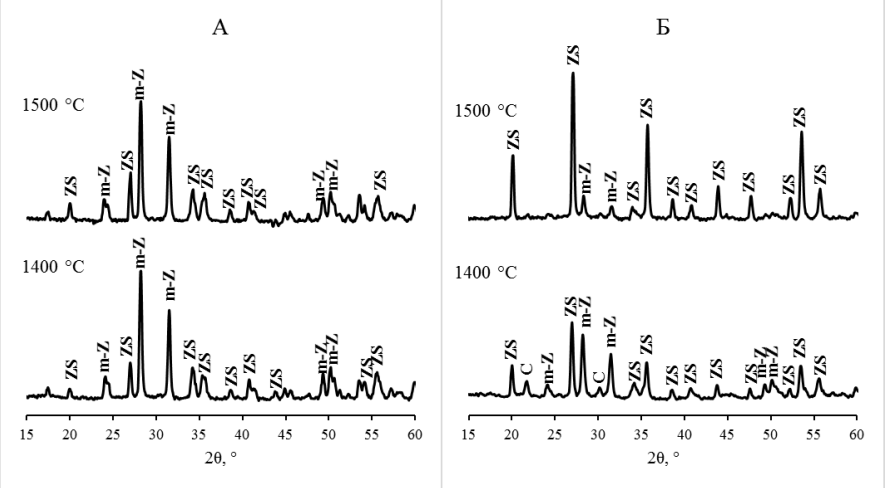



Рис. 1 – Рентгенограммы образцов керамики: А – с активацией ПДЦ гидродифторидом аммония, Б – без активации.

Условные обозначения: ZS – циркон, m-Z –моноклинный диоксид циркония, С – кристобалит.

Активация ПДЦ с помощью ГДФА способствует интенсификации процессов спекания керамики: при температуре обжига 1500 °С водопоглощение снижается от 3.6 до 0.5 %, средняя плотность увеличивается от 3.31 до 3.90 г/см$^3$. Механические характеристики керамики значительно не меняются (прочность на сжатие составляет 390 – 410 МПа).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Spearing D.R., Huang Y. J. Am. Ceram. Soc., 1998, 81 (7), 1964-1966.
2. Shi Y., Huang X., Ruan M., Yan D. Matter. Lett., 1995, 23, 247-252.
3. Tartaj P., Serna C.J., Moya J.S. et al. J. Mater. Sci., 1996, 31, 6089-6094.
4. Rendtorff N.M., Suarez G., Conconi M.S. et al. Proc. Mat. Sci., 2012, 1, 337-342.

**********

## HYBRID ORGANIC-INORGANIC COMPOUNDS ON THE BASE OF PEROVSKITE-LIKE LAYERED OXIDES SYNTHESYS AND EXFOLIATION

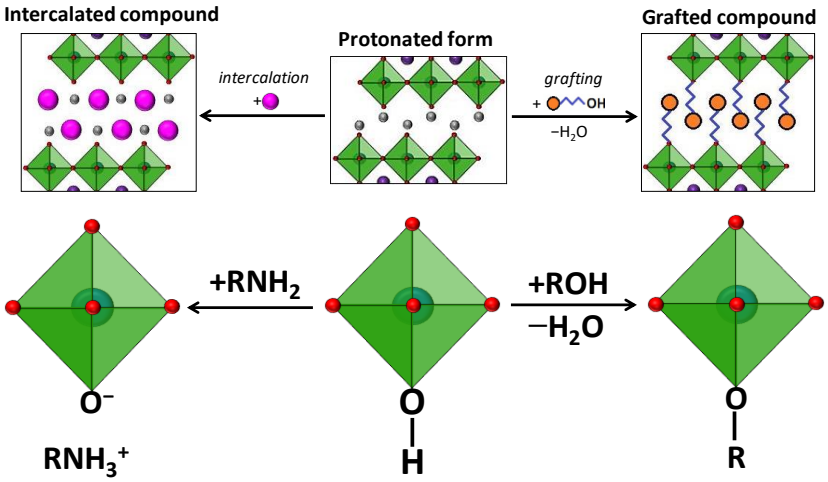
**Silyukov O.I.[1], Kurnosenko S.A.[1], Minich I.A.[1], Zvereva I.A.[1]**

[1] Institute of Chemistry, Saint Petersburg State University, 198504, Saint Petersburg, Russia.

*oleg.silyukov@spbu.ru*

Layered perovskite-like oxides are solid crystalline substances formed by two-dimensional nanosized perovskite slabs interleaved with cations or cationic structural units. Until present time perovskite-like compounds are actively studied as materials with wide range of important physical and chemical properties such as super-conductivity, colossal magnetoresistance, ferroelectricity, catalytic and photocatalytic activity, thermochemical and electrochemical properties. In recent years, there has been a constant interest in using the soft chemistry methods for development of new layered perovskite-like compounds with specified physicochemical properties, as well as design of these materials based on perovskite structure.

Protonated forms of alkali containing layered perovskite-like oxides may be produced by ion exchange in acid solutions They may be used as the initial compounds in various ion-exchange, pyrolysis and intercalation and grafting processes. The products of organic bases intercalation into the interlayer space of protonated perovskite-like oxides are of interest as precursors in producing monolayers by exfoliation process. Since the monolayers are nanoscale objects with high specific surface area, they may become a basis for catalysts, photocatalysts and materials for electronics. However, intercalation activity of perovskite-like layered oxides in reactions with organic molecules is not sufficiently investigated.




In the present work the results of investigation of protonated and hybrid organic-inorganic layered perovskite-like compounds synthesis are presented. The list of compounds under investigation include protonated forms with composition $HLnTiO_4$, $H_2Ln_2Ti_3O_{10}$ (Ln = La, Nd), $HCa_2Nb_3O_{10}$, $H_{2.5}Bi_{2.5}Ti_4O_{12}$. The physio-chemical properties of obtained compounds and ability to form exfoliated nanoparticles was investigated. The conditions for the formation of protonated and hydrated forms, as well as organic-inorganic covalent bonds in interlayer space were established. The thermal stability of the obtained protonated, hydrated and organic-inorganic derivatives was studied in inert and oxidizing atmosphere by thermal analysis methods. Obtained samples were also characterized using X-ray powder diffraction, SEM, FT-IR spectroscopy and other methods.

*Work was supported by RFBR (Grants №16-33-60082 and №18-03-00915).*

Authors also are grateful to Saint Petersburg State University Research Park: Center of Thermal Analysis and Calorimetry, Research Centre for X-ray Diffraction Studies, Center for Chemical Analysis and Materials Research, Interdisciplinary Resource Center for Nanotechnology, Centre for Optical and Laser Materials Research.

**********

## МИКРОСТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТИ УЛЬТРАВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ $HfB_2$-xSiC (x=25-35 ОБ. %), ПОЛУЧЕННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ, ПОСЛЕ НАГРЕВА ДО 1400°С В ТОКЕ ВОЗДУХА

**Симоненко Е. П., Симоненко Н. П., Севастьянов В. Г., Кузнецов Н. Т.**

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Россия, Москва*

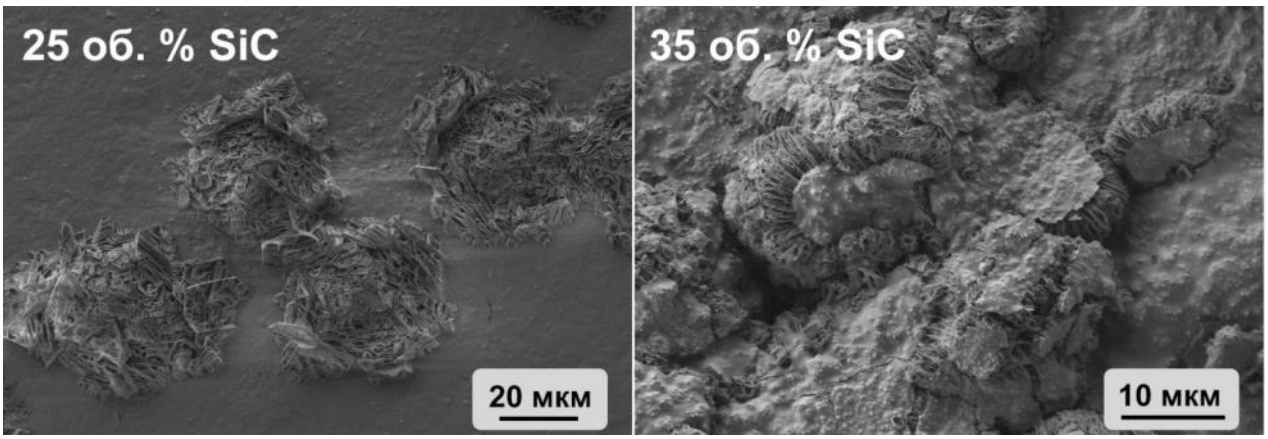
*ep_simonenko@mail.ru, n_simonenko@mail.ru*

MICROSTRUCTURE OF THE SURFACE OF ULTRA-HIGH-TEMPERATURE CERAMIC SAMPLES $HfB_2$-xSiC (x = 25-35 vol.%) OBTAINED BY THE SOL-GEL METHOD AFTER HEATING-UP TO 1400 ° C UNDER THE AIR CURRENT

Керамические материалы на основе диборидов циркония и гафния, допированные карбидом кремния, привлекают большой научно-практический интерес [1-3], поскольку проявляют высокую окислительную стойкость в потоке воздуха, в том числе, и при температурах >2000□C. Ранее [4-5] разработан новый метод получения таких материалов, включающий золь-гель синтез композиционного порошка $HfB_2$-($SiO_2$-C) и горячего прессования при температурах, позволяющих осуществить одновременный карботермический синтез нанокристаллического карбида кремния.

Изучено термическое поведение изготовленных с использованием описанного метода образцов в токе воздуха (скорость нагрева 20°/мин, скорость потока воздуха 250 мл/мин) в интервале температур 20-1400□C. Прирост массы за счет окисления материала составил 0.2-1.2 %. Растровая электронная микроскопия окисленной поверхности образцов $HfB_2$-xSiC (x=25-35 об. %), полученных при горячем прессовании композиционных порошков $HfB_2$-($SiO_2$-C) при температуре 1800□C (30 МПа), позволила выявить особенности ее микроструктуры. Установлено, что как это и свойственно для случаев, когда температура окисления не превышает 1700□C, на поверхности локализован защитный слой боросиликатного стекла, сформировавшегося при окислении $HfB_2$ и SiC. Однако помимо этого

наблюдаются волокнистые образования, вероятно, полученные в результате активного окисления карбида кремния и полимеризации SiO ниже слоя стекла (пониженное содержание кислорода), что ранее в научной печати не обсуждалось. При повышении содержания SiC в образцах $HfB_2$-SiC наблюдается прорастание пучков волокон через внешний слой стекла.




Микроструктура поверхности (по данным РЭМ) образцов $HfB_2$-x SiC (x=25 и 35 об. %) после их окисления в токе воздуха в интервале температур 20-1400□C.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации (МД-5535.2018.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. *Simonenko E.P., Sevast'yanov D.V., Simonenko N.P., et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. V. 58. № 14. P. 1669-1693. doi. 10.1134/S0036023613140039.

2. *Silvestroni L., Kleebe H.-J., Fahrenholtz W.G., et al.* // Sci. Rep. 2017. 7. Article № 40730.

3. *Simonenko E.P., Gordeev A.N., Simonenko N.P. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 10. P. 1203–1218. doi 10.1134/S003602361610017X.

4. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., E.K. Papynov, et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 1. P. 1–15. doi. 10.1134/S0036023618010187.

5. *Кузнецов Н.Т., Севастьянов В.Г., Симоненко Е.П., Симоненко Н.П.* // Патент RU 2618567 от 04.05.2017

**********

## ПОВЕДЕНИЕ УЛЬТРАВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КЕРАМИКИ СОСТАВА $HfB_2$-30 об. % SiC, ПОЛУЧЕННОЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИИ ПРИ ГОРЯЧЕМ ПРЕССОВАНИИ ПРИ 1700°C, ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ СВЕРХЗВУКОВОГО ПОТОКА ДИССОЦИИРОВАННОГО ВОЗДУХА

**Симоненко Е. П.[1], Симоненко Н. П.[1], Гордеев А. Н.[2], Колесников А. Ф.[2], Папынов Е. К.[3,4], Шичалин О. О.[3,4], Севастьянов В. Г.[1], Кузнецов Н. Т.[1]**

*[1]Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Россия, 119991, Москва, Ленинский пр., 31*

*[2]Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН, Россия, 119526, Москва, пр. Вернадского, 101, корп. 1*

*[3]Институт химии Дальневосточного отделения РАН, Россия, 690022, Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, 159*

*[4]Дальневосточный федеральный университет, Россия, 690091 Владивосток, ул. Суханова, 8*

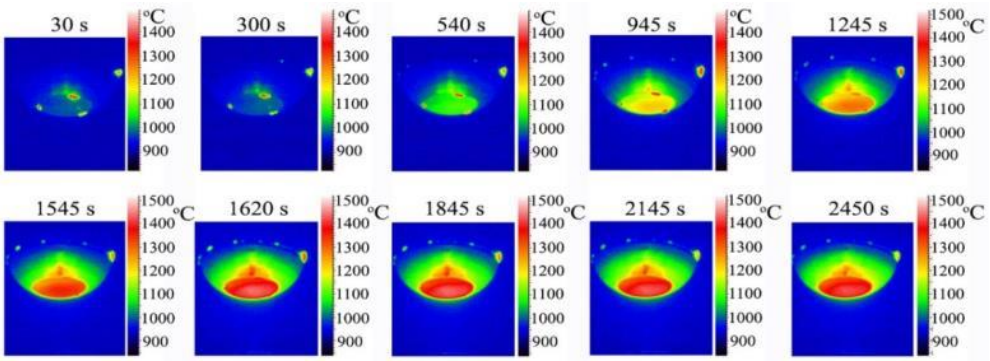
*ep_simonenko@mail.ru, vg_sevastyanov@mail.ru*

THE BEHAVIOR OF ULTRA-HIGH-TEMPERATURE CERAMICS $HfB_2$- 30 vol. % SiC, OBTAINED BASED ON SOL-GEL TECHNOLOGY DURING HOT PRESSING AT 1700 ° C UNDER THE INFLUENCE OF SUPERSONIC DISSOCIATED AIR FLOW.

Ультравысокотемпературный керамический материал (UHTC) состава $HfB_2$-30 об. % SiC получен в результате горячего прессования при температуре 1700□C (время выдержки 15 мин, 30 МПа)

высокодисперсного и реакционноспособного композиционного порошка $HfB_2$-($SiO_2$-C), синтезированного с применением золь-гель технологии. Установлено, что при этих условиях одновременно с формированием керамического материала осуществлен карботермический синтез карбида кремния, размер кристаллитов составил ~37 нм. Определена плотность, фазовый состав, микроструктура, прочность на сжатие и изгиб, микротвердость и термическое поведение UHTC в токе воздуха в интервале температур 20-1400 C.

Высокочастотный индукционный плазмотрон использовался для изучения воздействия сверхзвукового потока диссоциированного воздуха на поверхность изготовленного композита в геометрии цилиндрического образца с плоским торцом. В результате 40-минутного воздействия на образец сверхзвукового потока диссоциированного воздуха (тепловой поток q=232-779 Вт/см$^2$, давление торможения $P_{st}$=50.2-68.7 гПа) не произошло его разрушения, а потеря массы составила 0,04%. Отмечены особенности микроструктуры поверхностного окисленного слоя образца.




Тепловые изображения поверхности образца состава $HfB_2$-30 об. % SiC в различные моменты воздействия на него сверхзвукового потока диссоциированного воздуха.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 17-73-20181).*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. *Simonenko E.P., Sevast'yanov D.V., Simonenko N.P., et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. V. 58. № 14. P. 1669-1693. doi. 10.1134/S0036023613140039.

2. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Gordeev A.N., et al*. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 4. P. 421–432. doi. 10.1134/S0036023618040186.

3. *Monteverde F., Cecere A., Savino R.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2017. V. 37. № 6. P. 2325-2341. doi 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.01.018.

4. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., E.K. Papynov, et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 1. P. 1–15. doi. 10.1134/S0036023618010187.

**********

## ЗАВИСИМОСТЬ СТРУКТУРЫ ПЛЕНКИ ТВЕРДОГО РАСТВОРА Pd-Cu (53 ат.%) ОТ ТОЛЩИНЫ

**Синецкая Д.А., Донцов А.И.**

*Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия*

*da_sine@mail.ru*

DEPENDENCE ON THICKNESS OF STRUCTURE OF A FILM OF A SOLID SOLUTION Pd-Cu (53 at.%)

The purpose of this work is to evaluate the possibility of developing a phase transformation with the growth of thin films during the magnetron sputtering of a target of the appropriate composition. The $SiO_2$/Si heterostructure was used as substrates. The study was carried out on heated substrates (300 K, 670 K). It was found that at the initial stages of growth (5-10 nm) at Ts = 670 K an ordered phase β (bcc, type CsCl) and an unordered phase α (fcc) are formed, whereas at 300 K only an unordered phase is formed. For films thickness of 35 to 70 nm, only the β phase is formed on a heated substrate, and α and β phase on an unheated substrate.

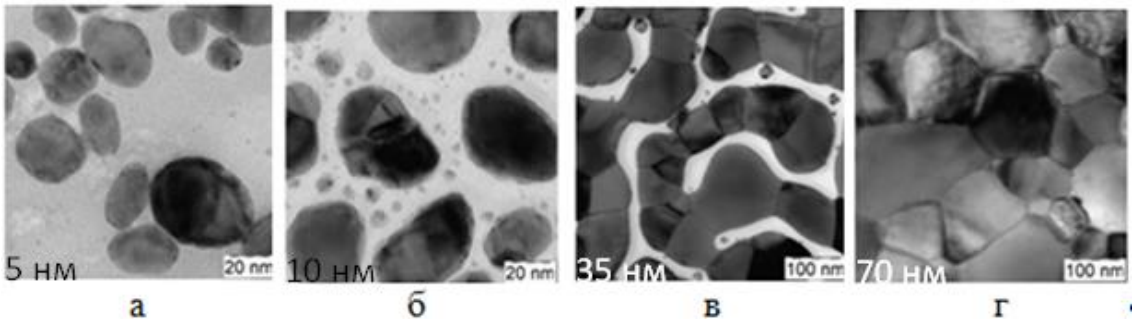
Для тонкой фольги твёрдого раствора данного состава характерна обратимость процессов разупорядочения и упорядочения [1]: β (кристаллическая решетка CsCl) ⇄ α (ГЦК), при нагревании

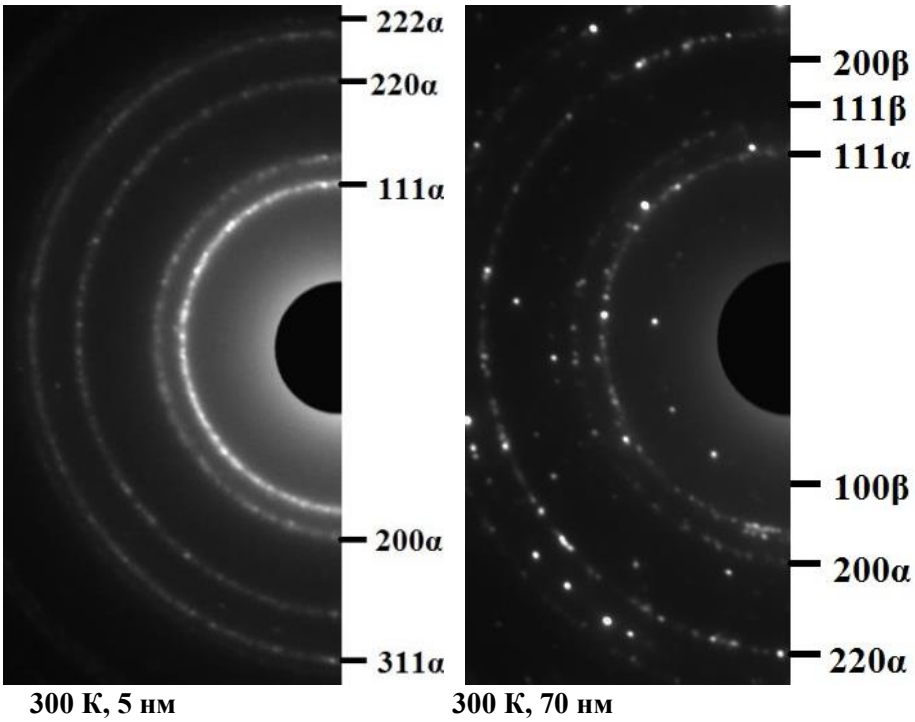
выше 870 К и охлаждении, что имеет принципиальное значение для сохранения высокой водородопроницаемости мембран глубокой очистки водорода. Цель данного исследования – оценка возможности проявления фазового превращения при росте тонких плёнок в процессе магнетронного распыления мишени соответствующего состава.

Пленки средней толщиной ( $\bar{t}$ ) от 5 до 70 нм наносили при 300К и 670 К на оксидированные пластины кремния в процессе магнетронного распыления мишени состава Cu - Pd (47 ат.%) в среде Ar на установке Covap II Angstrom Engineering Inc. Скорость роста составляла 4 нмс$^{-1}$. Структуру и фазовый состав исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ Libra-120 Carl Zeiss). Элементный состав определяли методом ОЭС на приборе ЭСО-3 с анализатором DESA-100.

Установлено следующее:

1. Рост происходит по механизму Фольмера и Вебера: дискретное зарождение и рост островков и их коалесценция (а,б), образование лабиринтной морфологии (в) и сплошной пленки при толщине 70 нм (г).




**300 К, 5 нм** **300 К, 70 нм**

2. Фазовый состав и зеренная структура зависят от толщины пленки (таблица ): по мере роста увеличивается размер зерен, фазовый состав изменяется в сторону увеличения доли упорядоченной фазы (Тп ~ 300 К) и полного упорядочения ( Тп ~ 670 К).

Результаты ОЭС и величина параметра кристаллической решетки показывают, что элементный состав сплошных плёнок соответствует составу мишени.

| *300 К* | | | | *670 К* | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *Толщина (нм)* | *Фазовый состав* | *Средний размер зерен (нм)* | *Параметр кристаллической решетки (нм)** | *Толщина (нм)* | *Фазовый состав* | *Средний размер зерен (нм)* | *Параметр кристаллической решетки (нм)** |
| 70 | α<br>β | 200 | 0,381<br>0,298 | 70 | β | 200 | 0,297 |
| 35 | α<br>β | 100 | 0,381<br>0,298 | 35 | β | 100 | 0,297 |
| 10 | α | 50 | 0,376 | 10 | α<br>β | 50 | 0,381<br>0,298 |
| 5 | α | 20 | 0,376 | 5 | α<br>β | 20 | 0,381<br>0,298 |

*Погрешность вычислений параметра кристаллической решетки 0,001 нм.

*Исследование проведено на оборудовании ЦКПНО ВГУ в рамках государственного задания Минобрнауки России высшим учебным заведениям и научным организациям в сфере научной деятельности (проект №4.7972.2017/8.9)*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Иевлев В.М., Обратимость β ⇄ α превращений в твердом растворе системы Pd-Cu/ Донцов А.И., Максименко А.А., Рошан Н.Р.// Неорганические материалы., 2017., Т. 53. № 5., С. 486-490.

**********

## ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ОКСИДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ С РЕГУЛИРУЕМОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬЮ

**Сологубова И.А., Павлова С.С., Котванова М.К.**
Югорский государственный университет
*I.A_Sologubova@mail.ru*

PROMISING OXIDE NANOMATERIALS WITH REGULATED ELECTRICAL CONDUCTIVITY

Так называемые оксидные бронзы, представляющие собой твердые растворы внедрения атомов щелочных металлов в структуру оксида переходного металла, являют собой «образцовый» пример кристаллов, отвечающих требованиям ионной проводимости. С одной стороны, это соединения с нестехиометрией по атомам щелочного металла и атомам кислорода, с другой стороны, это вещества, в кристаллической структуре которых имеется сетка каналов, обеспечивающих ионам высокую подвижность. В последние годы авторы все чаще обращают внимание на оксидные бронзы как на материалы для альтернативных источников энергии [1, 2]. Настоящая работа посвящена изучению влияния степени дисперсности образцов оксидных титановых бронз на их электропроводность.

Синтез $K_xTiO_2$ проводили по методике [3]. Продукты СВ-синтеза измельчали на планетарной мельнице АГО-2. Порошки разделяли на фракции методом седиментационного отстаивания в вертикальной колонке. Размер частиц образцов определяли лазерным анализатором LA-300 Horiba и спектрофотометрическим методом (спектрофотометр U3600). Из отдельных фракций порошков готовили таблетки прессованием под давлением 20 МПа, для образцов каждой фракции проводили измерение удельной электропроводности четырехзондовым методом. Анализ микроструктуры кристаллов осуществляли с помощью ПЭМ высокого разрешения (электронный микроскоп JEM-2500SE). Анализу подвергали как электронно-микроскопические изображения, так и цифровые электронограммы, полученные после обработки данных с помощью программы «IMAGEG» (алгоритм FFT).

На рисунке 1 четко просматривается формирование краевой дислокации в направлении 321. В целом, ПЭМ-изображение нанокристаллов $K_xTiO_2$ выявило их высокодефектную структуру, хотя в теле кристаллов имеются достаточно совершенные области упорядоченности со слоевой организацией. Хорошо различаются области одномерной упорядоченности. По всей вероятности, высокая плотность поверхностных и иных дефектов (дефектов нестехиометрии, атомов внедрения и вакансий, дислокаций) определяет природу электропроводности в наноразмерных образцах.

Результаты определения удельной электропроводности представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Влияние дисперсности образцов оксидных бронз на электропроводность

| Средний размер частиц, мкм | $\rho$, Ом$^{-1}$·см$^{-1}$ |
|---|---|
| 100 | 0,012 |
| 0,5 | 0,046 |
| 0,05 | 0,069 |

Наблюдается линейная зависимость роста электропроводности при уменьшении размера частиц.

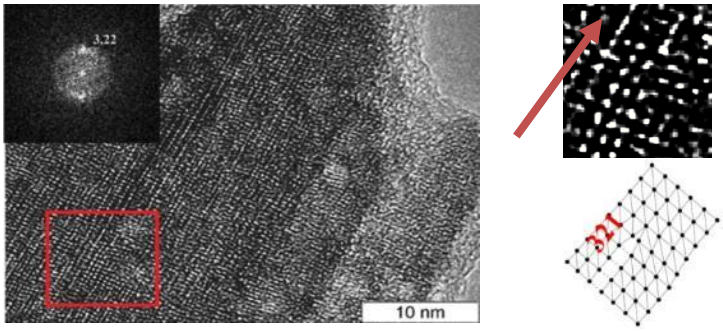



Рис.1 – ПЭМ-изображение и электронограмма поверхности нанокристаллов $K_xTiO_2$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Slater M.D., Kim D., Lee E., Johnson C.S. //Advanced Functional Materials. – 2013. – V. 23. – №. 8. – P. 947.

2. He Y.B., Liu M., Huang Z D., Zhang B., Yu Y., Li B., Kim, J. K. //Journal of Power Sources. – 2013. – V. 239. – P. 269.

3. Гуляев П.Ю., Котванова М.К., Омельченко А.И. //Физика и химия обработки материалов. – 2017. – №. 4. – С. 74.

**********

## СИНТЕЗ КРИОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ $AL_2O_3$ И ИХ МОДИФИКАЦИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫМ КОМПЛЕКСОМ ТРИС(8-ОКСИХИНОЛИНАТ) АЛЮМИНИЯ

**Степанова Д. А.[1], Ёров Х. Э.[2], Баранчиков А.Е.[2], Иванов В. К.[2]**

*[1]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах*

*[2]Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН*

StepanovaDarya55@yandex.ru

SYNTHESIS OF ALUMINA-BASED CRYOGELS AND THEIR MODIFICATION WITH THE LUMINESCENT COMPLEX OF TRIS(8-HYDROXYQUINOLINATO) ALUMINIUM

Криогели – это уникальные материалы, характеризующиеся низкой плотностью, высокой пористостью и высокой удельной поверхностью [1]. Благодаря своим структурным особенностям криогели применяются в медицине и тканевой инженерии и являются перспективными материалами для создания катализаторов и носителей катализаторов, топливных элементов и суперконденсаторов, фильтров вредных отходов и дезинфекторов [2].

Перспективным направлением представляется получение криогелей на основе оксидов металлов, химически модифицированных комплексными соединениями. Пористые материалы, сочетающие высокую удельную площадь поверхности, характерную для оксидных матриц, и функциональные свойства комплексных соединений (например, люминисценцию), могут являться компонентами оптических устройств и газовых приборов.

Целью настоящей работы явилось разработка методов получения криогелей на основе $Al_2O_3$, модифицированного трис(8-оксихинолинат)ом алюминия ($Alq_3$), который является устойчивым, хорошо изученным соединением, а также обладает интенсивной люминесценцией при облучении в УФ-диапазоне [3].

В ходе работы впервые была разработана методика получения прозрачных лиогелей на основе $Al_2O_3$ в водной и водно-спиртовой среде, модифицированных $Alq_3$, с использованием оксида

пропилена в качестве гелирующего агента. Методом сублимационной сушки были получены криогели на основе $Al_2O_3$, в том числе криогели, модифицированные люминесцентным комплексом $Alq_3$. Полученные криогели были проанализированы методом низкотемпературной адсорбции азота, растровой электронной микроскопии, гелиевой пикнометрии, ИК- и люминесцентной спектроскопии, рентгенофазового и термического анализа.

Было показано влияние наличия модификатора на микроструктуру полученных криогелей. Так, в случае «чистых» (немодфицированных) криогелей были получены мезопористые материалы, а в случае модифицированных – микропористые.

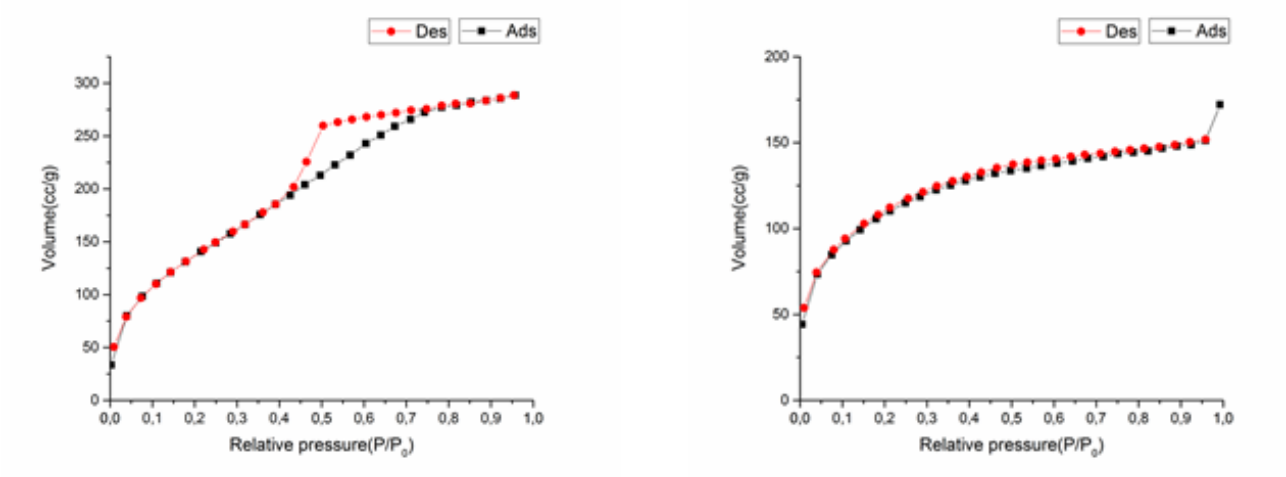



Рис. 1 Изотермы адсорбции и десорбции азота для «чистого» криогеля (слева) и для криогеля, модифицированного люминесцентным комплексом Alq3 (справа)

Полученные криогели характеризуются высокой удельной площадью поверхности (430 $м^2/г$), высокой пористостью и выраженной люминесценцией при облучении в ультрафиолетовом диапазоне ($\lambda_{возб}$~370нм, $\lambda_{макс}$~530нм).

*Работа выполнена при поддержке гранта Российского Научного Фонда (грант 14-13-01150)*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Каталевич, А. М., Абросименкова, А. С., Спиркин, С. А и др. Успехи в химии и химической технологии. 2013. Т. 27. №. 1 С. 141.
2. Fan, M., Gong, L., Huang, Y.et al. Science of The Total Environment. 2018. V. 613. P. 1317-1323.
3. Cölle, M., Gmeiner, J., Milius, W. Advanced Functional Materials. 2003. V. 13. №. 2. P. 108-112.

**********

## ИССЛЕДОВАНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТИТОВ ЛАНТАНА

**Стрельникова С.С., Адршина Е.А., Андрианов Н.Т., Анохин А.С.**
*Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, Москва, Россия*
strelnikova9372@gmail.com

THE STUDY OF CERAMIC MATERIALS BASED ON LANTHANUM COBALTITE.

Strelnikova S.S., Adrshina E.A., Andrianov N.T., Anokhin A.S.

The work is devoted to obtaining of powders $La_{1-x}A_xCoO_3$ doped with $Ca^{2+}$ and $Sr^{2+}$ in the A-position prepared by sol - gel techniques. Using a sol-gel method has produced fine, active for sintered powder from aqueous solutions of inorganic salts of lanthanum, cobalt, calcium and strontium, applying a polyvinylpyrrolidone. The influence of the introduced additives on the particle size, morphology and phase composition of powders and properties of sintered ceramic samples based on lanthanum cobaltite is studied.

В работе изучали влияние легирующих добавок $Ca^{2+}$ и $Sr^{2+}$ в А-позиции, на синтез и свойства соединений со структурой перовскита $La_{1-x}A_xCoO_3$, которые в настоящее время используются для

изготовления катализаторов, твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) и резистивных материалов.

Порошки состава $La_{1-x}A_xCoO_3$, где A - $Ca^{2+}$ и $Sr^{2+}$, синтезировали одним из вариантов золь-гель метода [1, 2], при котором в качестве гелеобразователя используется высокомолекулярный полимер – поливинилпирролидон (ПВП–метод) в количестве 2.5 масс.% [3]. Расчет стехиометрии составов проводили с учетом потерь при прокаливании исходных компонентов. Для приготовления ионного раствора оксиды металлов растворяли в азотной кислоте, нитраты металлов – в дистиллированной воде с учетом произведения растворимости. Полученный раствор смешивали с ПВП магнитной мешалкой при температуре 80°С до образования однородного геля. Сушку геля проводили в СВЧ–установке до образования микропористого ксерогеля, который обжигали в муфельной печи на воздухе при температуре синтеза 850°С с выдержкой при конечной температуре 3 часа. Образцы размером 4×4×40 мм прессовали при давлении 250 МПа, используя в качестве временной технологической связки раствор ПВП 1 масс.%, которые затем обжигали на корундовых подложках в засыпке в печи с хромитлантановыми нагревателями при температуре 1400°С с выдержкой при максимальной температуре 3 ч.

Ксерогели, золь-гель порошки и полученную керамику изучали с помощью ИК-спектроскопии, дифференциальной термогравометрии, совмещенной с масс спектроскопией, рентгенофазового анализа (РФА) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Были определены керамические и электрофизические свойства керамики.

Для изучения формирования связи металл–кислород были сняты ИК–спектры порошков, которые показали скопление спектров поглощения в области около 600–800 $см^{-1}$, что свидетельствует о наличии связи металл–кислород (рис.1). По данным ДТА установлено, что при введении добавки кальция и стронция потери массы снижаются.

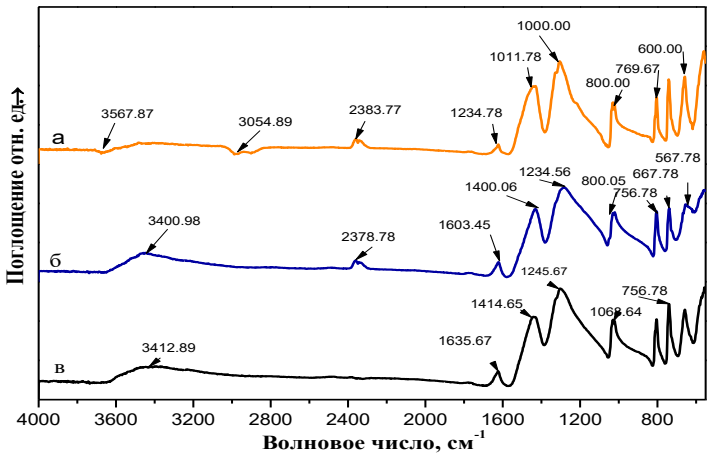
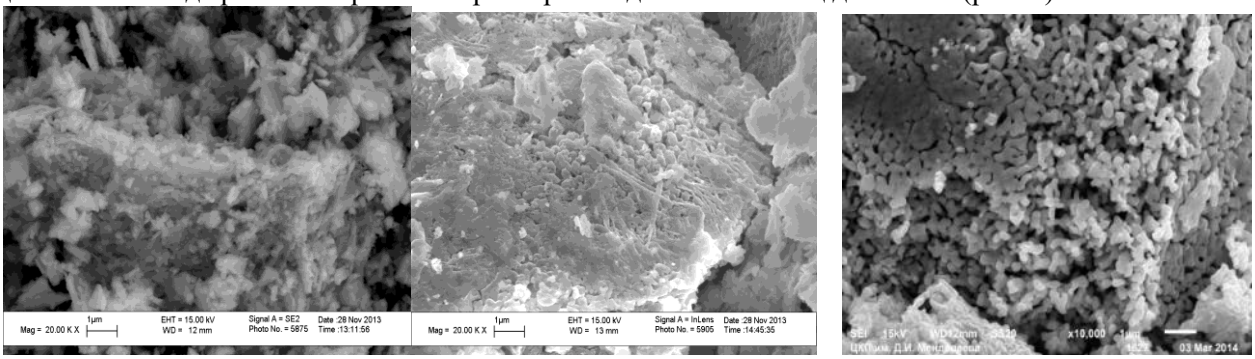



Рис.1. ИК-спектроскопия порошков: а)$LaCoO_3$, б)$La_{0,8}Ca_{0,2}CoO_3$, в)$La_{0,8}Sr_{0,2}CoO_3$. Температура синтеза 850°С.

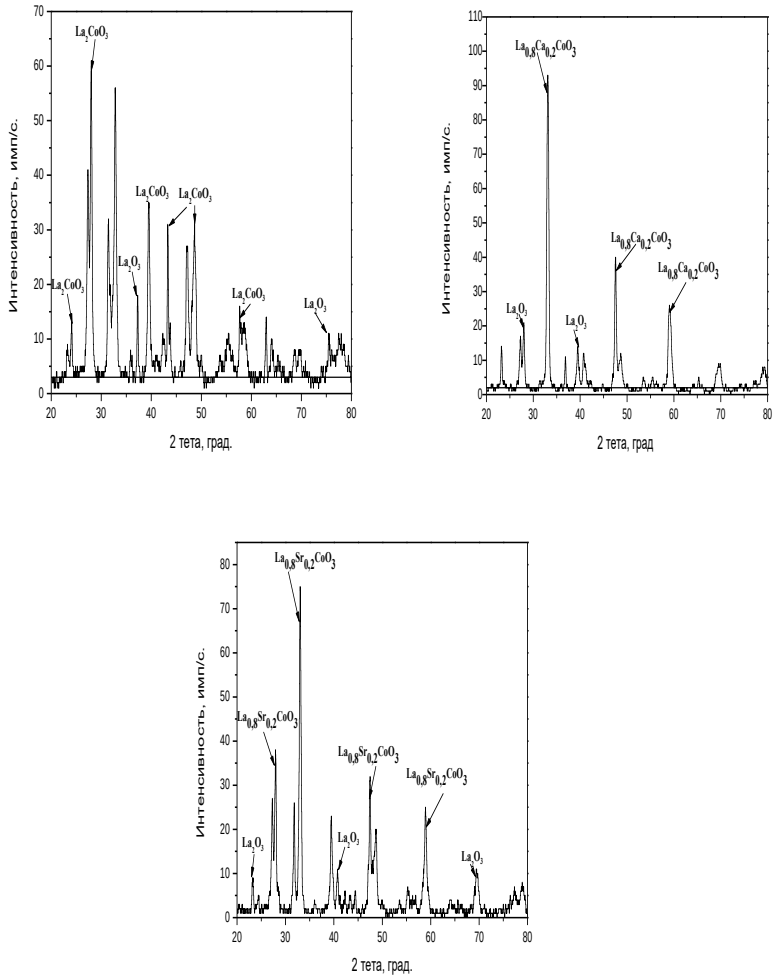
СЭМ и петрографический анализ показали, что порошки $LaCoO_3$, $La_{0,8}Ca_{0,2}CoO_3$, $La_{0,8}Sr_{0,2}CoO_3$ представлены в виде рыхлых агрегатов с размером отдельных частиц до 200 нм (рис. 2).



а) б) в)

Рис.2. Микрофотографии порошков: а)$LaCoO_3$, б)$La_{0,8}Ca_{0,2}CoO_3$, в)$La_{0,8}Sr_{0,2}CoO_3$. Температура синтеза 850°С.

Основными фазами являются твердые растворы на основе $La_{1-x}A_xCoO_3$ и $ACoO_6$, где А – кальций и стронций. Эти данные подтверждаются результатами рентгенофазового анализа порошков (рис.3).




а) б) в)

Рис.3. Рентгенограммы порошков: а)$LaCoO_3$, б)$La_{0,8}Ca_{0,2}CoO_3$, в)$La_{0,8}Sr_{0,2}CoO_3$. Температура синтеза 850°С.

В общем случае показано, что введение ионов $Ca^{2+}$ и $Sr^{2+}$ улучшает механические и керамические свойства спеченного материала. Средняя плотность керамики повышается с 4.34 г/см$^3$ для керамики состава $LaCoO_3$ до 4.83 и 4.56 г/см$^3$ для керамики состава $La_{0,8}Ca_{0,2}CoO_3$ и $La_{0,8}Sr_{0,2}CoO_3$ соответственно.

Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) керамики состава $LaCoO_3$ составляет $12.2\times10^{-6}$ К$^{-1}$ и не сильно зависит от вида вводимой добавки, так для керамики состава $La_{0,8}Ca_{0,2}CoO_3$ коэффициент расширения $10.8\times10^{-6}$ К$^{-1}$, для $La_{0,8}Sr_{0,2}CoO_3$ $11.8\times10^{-6}$ К$^{-1}$.

*Работа выполнялась по государственному заданию №007-00129-18-00.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Anokhin A.S., Chernova E.S., Strelnikova S.S., Andrianov N.T., Ashmarin A.A., Zhelezny M.V. Inorganic Materials: Applied Research, 2014, V. 5, №4, 323-329.

2. Стрельникова С.С., Анохин А.С., Адршина Е.А., Жиров Д.А., Киреева М.В. «НАНО – 2014», 2014, 252-253.

3. Стрельникова С.С, Андрианов Н.Т., Анохин А.С. ISCHEM-2015, 2015, 208-209.

**********

**ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОК $MAPBI_3$ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ $PBI_2$ С РЕАКЦИОННЫМИ ПОЛИИОДИДНЫМИ РАСПЛАВАМИ СОСТАВА $MAI\text{-}NI_2$**

**Судаков А. А., Белич Н. А., Шлёнская Н. Н., Тарасов А. Б.**

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,Факультет наук о материалах, Москва, Россия*

*sdkv978@gmail.com*

SYNTHESIS OF $MAPBI_3$ FILMS BY REACTION BETWEEN $PBI_2$ AND REACTIVE POLYIODIDE MELTS $MAI\text{-}NI_2$

Sudakov A. A., Belich N. A., Shlenskaya N. N., Tarasov A. B.

Nowadays, solar cells based on hybrid organic-inorganic perovskites attract increasing attention due to their high efficiency and potentially low production costs. In this work we introduce a novel approach of synthesis of hybrid perovskite $CH_3NH_3PbI_3$ by reaction of $PbI_2$ with reactive polyiodide melts $MAI\text{-}nI_2$ (RPM). Main advantages of this method against classic solution approaches are scalability and absence of by-products during synthesis. Uniform $MAPbI_3$ films were obtained via spraying of $MAI\text{-}3I_2$ in isopropyl alcohol onto thin $PbI_2$ film with subsequent $I_2$ removal. According to SEM and XRD data, single-phase MAPbI3 films 450-600 nm thick with an average crystallite size > 300 nm were synthesized. Test perovskite solar cells with the FTO / TiO2 / MAPbI3 / Spiro-OMeTAD / Au architecture were assembled.

Одним из наиболее развивающихся направлений в современной фотовольтаике являются перовскитные солнечные элементы на основе гибридных органо-неорганических галогенидов свинца. В настоящий момент рекордный КПД солнечных элементов данного типа превышает 22%, при этом потенциальная стоимость их производства значительно ниже, чем у аналогов по эффективности [1]. Ключевые проблемы, с которыми сталкивается данная область, - масштабирование технологий нанесения функциональных слоев и повышение эксплуатационной стабильности солнечных батарей[2]. Одним из новых масштабируемых способов синтеза плёнок гибридных галогенидов свинца является использование в качестве прекурсора реакционных полииодидных расплавов (РПР) на основе йодида метиламмония (например, расплав $MAI\text{-}3I_2$)[3]. Одними из возможных путей реализации данного подхода является конверсия йодида свинца расплавом $MAI\text{-}3I_2$ при удалении избытка йода из данной системы.

В данной работе были предложены следующие пути получения плёнок гибридного светопоглощающего слоя галогенида $MAPbI_3$: нанесение на подложку тонкого слоя гомогенизированной смеси твердых частиц йодида свинца в расплаве $MAI\text{-}3I_2$ с последующим удалением йода нагреванием (подход 1) и аэрозольное распыление раствора $MAI\text{-}3I_2$ в изопропиловом спирте на заранее полученную пленку $PbI_2$ (подход 2).

В рамках подхода 1 наночастицы $PbI_2$ были получены при перекристаллизации йодида свинца из 1.2 М раствора диметилформамида в ацетоне. Исследование взаимодействия наночастиц $PbI_2$ с расплавом $MAI\text{-}3I_2$ показало увеличение размеров частиц $PbI_2$ до ~20 мкм, что свидетельствует о старении частиц за счет частичного растворения йодида свинца в расплаве, что является одним из существенных затруднений при изготовлении тонких пленок гибридных галогенидов свинца с помощью данного подхода.

В рамках подхода 2 проводилось аэрозольное распыление раствора $MAI\text{-}3I_2$ в изопропиловом спирте на пленку $PbI_2$, полученную с помощью термического вакуумного напыления; после чего пленку с распыленным на нее прекурсором отжигали при 120°C. Согласно данным растровой электронной микроскопии и рентгенофазового анализа с помощью разработанной методики были получены однофазные плёнки $MAPbI_3$ толщиной 450-600 нм со средним размером кристаллитов >300 нм. На основе полученных плёнок $MAPbI_3$ были собраны тестовые перовскитные солнечные элементы с архитектурой $FTO/TiO_2/MAPbI_3/Spiro\text{-}OMeTAD/Au$.

*Работа поддержана Министерством образования и науки Российской Федерации, соглашение № 14.607.21.0147, уникальный идентификатор проекта RFMEFI60716X0147*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Yang W.S. et al. Iodide management in formamidinium-lead-halide – based perovskite layers for efficient solar cells // Science (80-. ). 2017. Vol. 356, № 6345. P. 1376–1379.
2. Milichko V.A. et al. Solar photovoltaics: current state and trends // Uspekhi Fiz. Nauk. 2016. Vol. 186, № 8. P. 801–852.
3. Petrov A.A. et al. A new formation strategy of hybrid perovskites via room temperature reactive polyiodide melts // Mater. Horiz. 2017. Vol. 4, № 4. P. 625–632.

**********

# ПОРИСТЫЙ КРЕМНИЙ И НАНОКОМПОЗИТЫ НА ЕГО ОСНОВЕ КАК БИОМАТЕРИАЛЫ

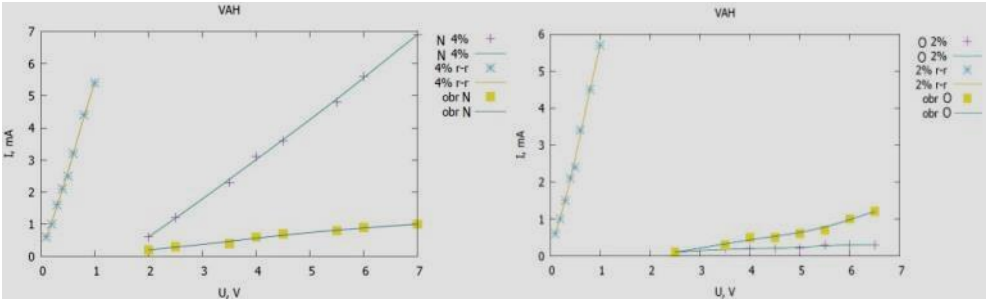
**Суюндукова Д.Р., Ганичкина К.А., Латухина Н.В., Казакевич П.В.**

*Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П.Королева, Самара, Россия*

*mukhametova-1993@mail.ru*

Одним из перспективных наноматериалов биомедицинского направления для разнообразных применений является пористый кремний, который представляет собой систему нанокристаллов различных размеров и формы, а также нанокомпозиты пористого кремния с различными биологическими и неорганическими веществами [1].

Характерной чертой пористого кремния является большая суммарная площадь его внутренней поверхности. В зависимости от величины пористости и геометрии пор она может составлять для макропористого кремния от 10 до 100 $м^2/см^3$. Наличие развитой химически активной поверхности определяет возможность пористого кремния в качестве чувствительного элемента биосенсоров. Принцип действия таких датчиков основан на влиянии внешних молекул на электронное состояние поверхности. В случае пористого кремния за счет высокой удельной поверхности это влияние становится очень эффективным и сенсоры обладают высокой чувствительностью. В данной работе исследовалась возможность использования пористого кремния как материала биосенсора глюкозы. Для различных образцов пористого кремния с NaCl; 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 6%, 10%, 12% растворами глюкозы были измерены вольтамперные характеристики и рассчитана проводимость в темноте и при освещении белым светом (Рис. 1). В ходе эксперимента выявлено, что наличие на пористом слое глюкозы показывает значительное увеличение темновой и световой проводимости. Наличие NaCl в образце существенно не изменяет проводимость, порядок остается тем же.



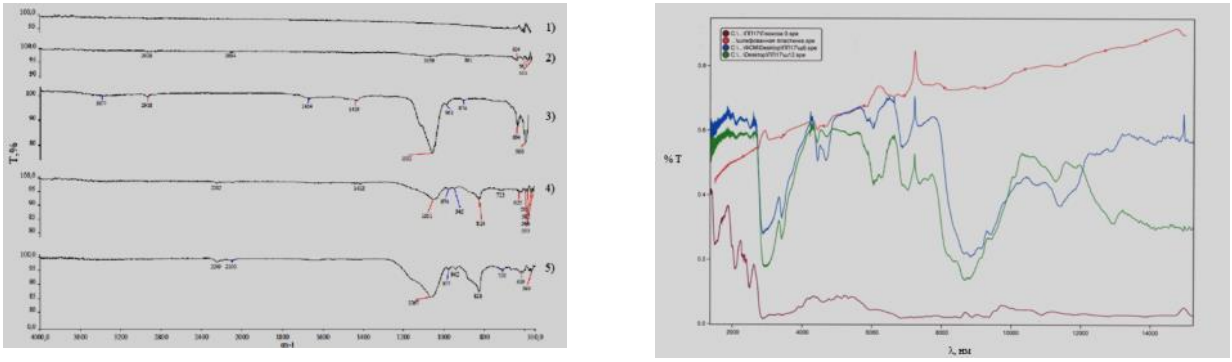

а б

Рис. 1. ВАХ образцов: а) образец ПК О+2% раствор глюкозы, 2% раствор глюкозы, образец ПК - О; б) образец ПК N+4% раствор глюкозы, 4% раствор глюкозы, образец ПК - N

В зависимости от величины пористости пористый кремний может быть не только биоактивным, но и биорезорбируемым (т.е. рассасываемым в тканях организма), что позволяет использовать его как транспорт для целенаправленной доставки медикаментозных и других веществ в нужную точку организма. В данной работе представлены результаты экспериментальных исследований нанокомпозита пористого кремния с гидроксиапатитом (ГАП), представляющего интерес как биорезорбируемый материал для замены костной ткани. Результаты клинических исследований показали, что кремний очень важен для нормального формирования кости. В целом, ионы кремния в сочетании с гидроксиапатитом заполняют «каркас» на молекулярном уровне и делают структуру более плотной [2].

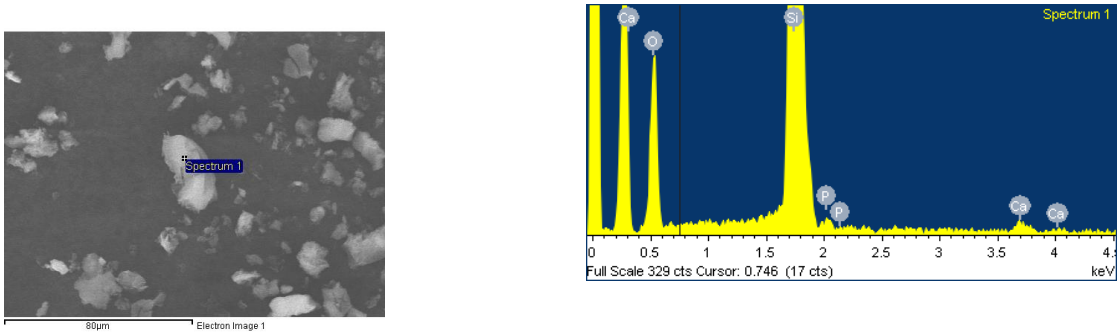
Слои пористого кремния были получены в процессе электрохимического травления пластин монокристаллического кремния. Порошок ГАП получали путем осаждения минерального компонента кости из деминерализующего раствора. Осаждение ГАП на подложку проводилось из водной или спиртовой суспензии порошка ГАП. Было проведено исследование поверхностей, сколов и порошков образцов пористого кремния и нанокомпозита ПК+ГАП методами оптической и электронной микроскопии. Для определения пористости кремния и степени насыщенности его гидроксиапатитом использовался гравиметрический метод. Состав образцов исследовался методом

ИК-спектроскопии. Исследования проводились на ФСМ 2201 с помощью приставки диффузного отражения и на Фурье-спектрометре Perkin Elmer «Spectrium 100» с помощью приставки нарушенного полного внутреннего отражения. ИК-спектры различных образцов пористого кремния приведены на рис. 2.



а б

Рис.2. ИК–спектры а) 1)монокристалического Si, 2) por-Si, 3)гидроксиапатита, 4) ПК+ГАП, 5) Порошка ПК+ГАП, полученные на ФСМ спектрометре Perkin Elmer «Spectrium»; б) ИК–спектры образцов ПК, насыщенных растворами глюкозы, полученные на спектрометре ФСМ 2201.




| Element¤ | Weight%¤ | Atomic%¤ |
|---|---|---|
| --¤ | -¤ | -¤ |
| O-K¤ | 42.66¤ | 56.73¤ |
| Si-K¤ | 55.99¤ | 42.41¤ |
| P-K¤ | 0.91¤ | 0.63¤ |
| Ca-K¤ | 0.44¤ | 0.23¤ |
| ¤ | ¤ | ¤ |
| Totals¤ | 100.00¤ | ¤ |

На рис. 3. приведено РЭМ- изображение порошка нанокомпозита ПК+ГАП (а) и рентгеновский флуоресцентный спектр выделенной области **(б)**. Анализ элементного состава показывает наличие ГАП в порах наночастиц кремния.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. О.И. Ксенофонтова и др. Ж. технической физики, 2014, 84, 67-78.
2. Fan D., Akkaraju G.R., Couch E.F. et al. // Nanoscale, 2011, 10; 354-61

**********

# ИССЛЕДОВАНИЕ АНИЗОТРОПИИ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ОПТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ $LU_2SIO_5:CE^{3+}$

**Теджетов В.А.[1], Подкопаев А.В.[2], Сысоев А.А.[2]**

*[1] Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, Москва, Россия*

*[2]АО «НИИ «Полюс» им. М.Ф. Стельмаха», Москва, Россия*

velmurad@yandex.ru

INVESTIGATION OF ANISOTROPY OF MECHANICAL PROPERTIES AND OPTICAL ABSORPTION OF $LU_2SIO_5:CE^{3+}$ SINGLE CRYSTALS

Tedzhetov V.A., Podkopaev A.V., Sysoev A.A.

The anisotropy of the mechanical properties of $Lu_2SiO_5:Ce^{3+}$ single crystals obtained by the modified Musatov method is investigated. The hardness anisotropy has been studied. The anisotropy of the activator bands of optical absorption is investigated. A relationship is established between the observed anisotropy of the properties and the symmetry of the absorption centers.

Силикат лютеция, легированный церием $Lu_2SiO_5:Ce^{3+}$(LSO), кристаллический сцинтиллятор сочетающий в себе высокий уровень физических и люминесцентных свойств, таких как высокая плотность, большой эффективным атомный номер и квантовый выход, что приводит к малой радиационной длине и высокой конверсионной эффективности детекторов на его основе [1]. Потенциально этот материал способен заменить $NaI:Tl^+$, занимающий в настоящее время, по совокупности свойств, ведущее положение среди сцинтилляционных кристаллов. Известно, что в кристаллической структуре LSO возможно существование двух неэквивалентных позиций иона активатора $Ce^{3+}$ – с семивершинным ($Ce^I$) и октаэдрическим ($Ce^{II}$) кислородным окружением [2], а также переход ионов Ce в четырехвалентное состояние [3]. Поскольку использование переходов $Ce^{3+}\leftrightarrow Ce^{4+}$ представляет большой интерес для использования в управлении люминесцентными свойствами материала и обладает перспективой для создания устройств оптической квантовой электроники на базе силикатов, легированных церием, целью данной работе являлось исследование структуры, и анизотропии механических и оптических свойств монокристаллов LSO.

Монокристаллы LSO были получены ранее в работе [2] модифицированным методом Мусатова. Ориентировка образцов для исследований производилась с использованием рентгеновских дифрактометров ДРОН-3 и Rigaku Ultima IV. Резка и шлифование образцов осуществлялись на оборудовании Okamoto. Механические испытания проводились с помощью автоматического микротвердомера Instron Tukon 2100 по методу Кнупа ($H_K$) и Викерса ($H_V$). Для исследования оптических свойств (спектров оптического пропускания) был задействован спектрофотометр Cary-5000 UV-VIS-NIR. Спектры оптического пропускания преобразованы в спектры поглощения посредством закона Бугера-Ламберта-Бера.

Для исследований были изготовлены образцы кубической и пластинчатой формы, как неориентированные, так и сориентированные по кристаллографическим направлениям [001] и [110] (направление выращивания). По результатам механических испытаний монокристаллы LSO демонстрируют высокую микротвердость значения которой колеблются в зависимости от плоскости и направления индентирования от 920 до 1080 кг*с/мм$^2$ ($H_K$) и от 1060 до 1180 кг*с/мм$^2$ ($H_V$). Изучена ретикулярная анизотропия твердости (плоскость (001) характеризуется наибольшей твердостью $H_K$=1080 кг*с/мм$^2$ и $H_V$=1181 кг*с/мм$^2$), и полярная анизотропия твердости – при изменении направления индентирования в плоскости (001) значения $H_K$ варьируются от 920 до 1080 кг*с/мм$^2$, что объясняется влиянием кристаллического строения исследуемого материала на его механические свойства.

Спектры оптического поглощения, позволили определить ширину запрещенной зоны для LSO, которая составила 6.22 эВ [001], 6.19 эВ [110] и 6.26 эВ (неориентированные образцы). Анализ спектров позволил выделить примесные полосы поглощения, которые соотнесены с центрами поглощения активирующей примеси $Ce^{3+}$. Полосы, расположенные около 3.47, 4.20 и 4.69 эВ соответствуют оптическим переходам иона $Ce^I$, в то время как за 3.70 ответственны ионы $Ce^{II}$ (Рисунок 1). Полоса поглощения $Ce^{II}$ при 3.25 эВ описываемая ранее в исследованных монокристаллах не обнаружена. На спектрах поглощения, полученных для различных к.г. направлений обнаружена анизотропия полос поглощения, соответствующих переходам $^2F_{5/2}\rightarrow{}^2D_{3/2}$ и $^2F_{7/2}\rightarrow{}^2D_{5/2}$ в ионе $Ce^I$, обусловленная особенностями симметрии кристаллической решетки LSO и симметрией центра поглощения (Рисунок 2).

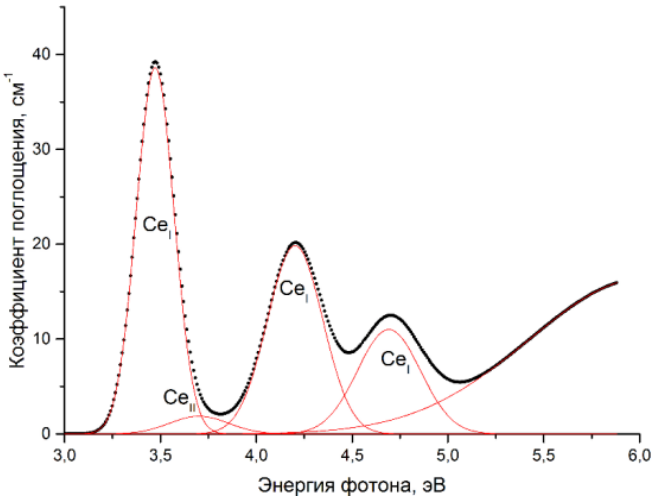



Рис. 1 – Фрагмент спектра оптического поглощения LSO [001], с выделенными полосами поглощения активатора $Ce^{3+}$

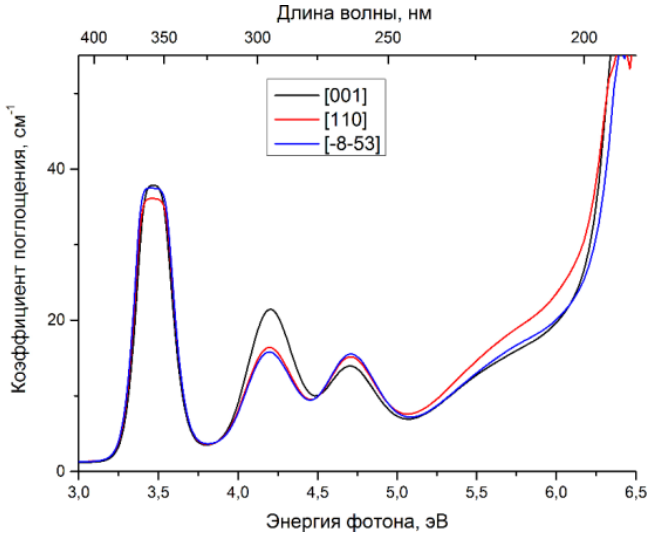



Рис. 2 – Анизотропия оптического поглощения в LSO.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (18-32-00656 мол_а).*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. C.L. Melcher, M.A. Spurrier, L. Eriksson et al. // IEEE Transactions on Nuclear Science NS50 (2003) 762

2. Л.О. Бессонова, В.М. Гармаш, М.В. Гармаш и др. // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2007. № 1. С. 40-44.

3. T. Karner, V.V. Laguta, M. Nikl et al. // Journal of physics d-applied physics, 2014, V.47, I.6, P.1-7

4. H. Merenga, J. Anderiessen, C.W.E. Van Eijk // Radiat.Meas. 1995, NS-24, P.343.

**********

## О ВОЗМОЖНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ МЕТАСТАБИЬНОЙ ФАЗЫ $Al_3Si$ ПРИ ИОННО-ЛУЧЕВОМ И МАГНЕТРОННОМ НАПЫЛЕНИИ КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК Al-Si

**Терехов В. А., Усольцева Д. С., Занин И. Е., Барков К. А., Домашевская Э. П.**

*Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия*

*ftt@phys.vsu.ru*

POSSIBILITY OF THE FORMATION METASTABLE PHASE $Al_3Si$ IN COMPOSITE Al-Si FILMS OBTAINED BY ION-BEAM AND MAGNETRON SPUTTERING

Terekhov V. A., Usol'tseva D. S., Zanin I. E., Barkov K. A., Domashevskaya E. P.

This article describes the peculiarities of the phase composition and the electronic structure of composite

$Al_xSi_{1-x}$ films on a silicon substrate obtained by magnetron and ion-beam sputtering. As a result of magnetron sputtering, Si nanocrystals with the sizes of ~25nm and metastable ordered solid solution $Al_3Si$ are formed in an Al matrix. $Al_3Si$ is characterized by a Pm3m cubic crystal structure with a primitive cell parameter a = 4.085 Å. The fi lms obtained by ion-beam sputtering contain only the ordered solid solution $Al_3Si$. Subsequent pulsed photon annealing of the ion-beam films leads to the partial disintegration of Al3Si phase with the formation of metallic aluminium and silicon nanocrystals.

Согласно диаграмме состояний системы Al-Si она относится к простому эвтектическому типу с пренебрежимой растворимостью Al в Si (≤ 0.016 ат.%) и достаточно малой растворимостью Si в Al (1.5 ат.% при 577 ºC), поэтому пленки Al-Si при содержании Si 1.5 ат.% являются композитами, состоящими из алюминия , избыточного микро- и нанокристаллов кремния и кремния растворенного в алюминии. Однако литературные данные показывают, что при сверхбольших скоростях охлаждения растворов Al-Si возможно образование метастабильных фаз [1], которые внесены в международную систему данных.

При магнетронном и ионно-лучевом способах получения композитных пленок частицы распыляемого вещества падают на подложку с очень большой энергией ~2-10 эВ, что более чем на порядок превышает энергию частиц, испаряющихся с поверхности расплава. Поэтому при осаждении таких горячих частиц на холодную подложку можно ожидать образование метастабильных фаз.

В работе с использованием рентгеновской дифрактометрии с монохроматизированным Cu kα1 – излучением и ультрамягкого рентгеновского спектрометра-монохроматора РСМ-500 проведено исследование особенностей фазового состава композитных пленок $Al_xSi_{1-x}$ различного состава, полученных магнетронным и ионно-лучевым распылением. При этом обнаружено, что в магнетронных пленках $Al_{0.55}Si_{0.45}$ и $Al_{0.73}Si_{0.27}$ кроме фаз алюминия и нанокристаллического кремния, со средним размером кристаллитов около 20 нм, наблюдаются рефлексы дополнительной фазы. В случае ионно-лучевой пленки состава $Al_{0.75}Si_{0.25}$ рентгеновская дифракция обнаруживает только рефлексы дополнительной фазы при отсутствии рефлексов кремния и алюминия (Рис.1). Анализ распределения валентных состояний кремния и алюминия показал на образование низшего силицида алюминия (Рис.2). Проведенный расчет структуры упорядоченного твердого раствора $Al_3Si$ дал значения межплоскостных расстояний близкие к экспериментальному набору межплоскостных расстояний. Таким образом сделан вывод о формировании упорядоченного раствора $Al_3Si$ с примитивным типом элементарной ячейки кубической сингонии Pm3m и параметром решетки, равным 4.085 Å.

Импульсная фотонная обработка ионно-лучевых пленок приводит к частичному распаду метастабильной фазы $Al_3Si$ на фазы Al и Si.

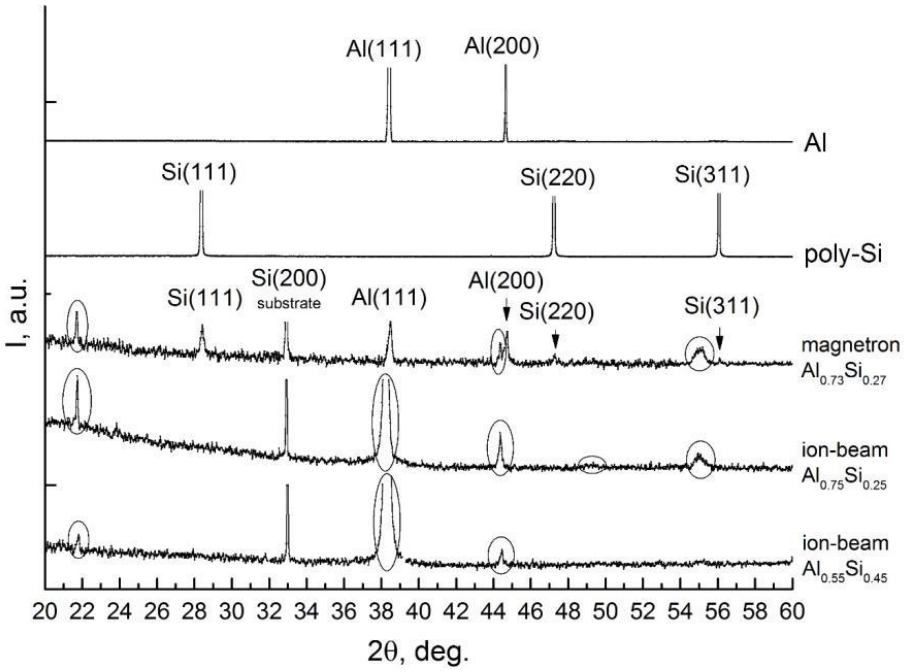



Рис.1 – Дифрактограммы магнетронной пленки $Al_{0.73}Si_{0.27}$ и ионно-лучевых пленок $Al_{0.75}Si_{0.25}$ и $Al_{0.55}Si_{0.45}$ в сравнении с дифрактограммами поликристаллического кремния и металлического алюминия.

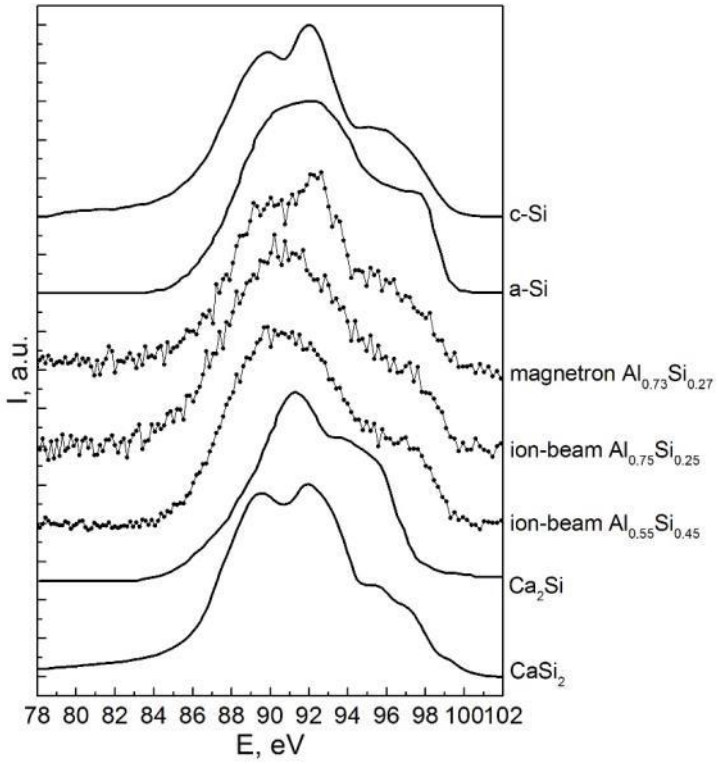



Рис.2 – Рентгеновские эмиссионные Si L2,3-спектры эталонных кристаллического c-Si и аморфного a-Si кремния, силицидов кальция $CaSi_2$ [2] и $Ca_2Si$ [3], а также магнетронной пленки $Al_{0.73}Si_{0.27}$ и ионно-лучевых пленок $Al_{0.75}Si_{0.25}$, $Al_{0.55}Si_{0.45}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Кушнерева, А.К. и др. Неорганические материалы, 1970, Т. VI, №10, С.1867-1868.
2. Wiech, G. et. al. Band Struct. Spectrosc. Metals and Alloys, 1973, P. 173-190.
3. Жураковский, Е.А. Электронная структура тугоплавких соединений/ Е.А. Жураковский. - Киев: Наукова Думка, 1976, 383 с.

**********

## СРАВНЕНИЕ ПРОЦЕССА СПЕКАНИЯ ПОРОШКОВ $MoSi_2$ И $NbSi_2$

**Титов Д.Д.** [1], **Милосердов П.А.** [2], **Фролова М.Г.** [1], **Лысенков А.С.** [1], **Каргин Ю.Ф.** [1]

[1]*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Москва, Россия*

[2]*Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук, Черноголовка, Россия*

*mitytitov@gmail.ru*

THE SINTERING PROCESS DIFFERENCE OF $MoSi_2$ AND $NbSi_2$ POWDERS

Titov D.D. [1], Miloserdov P.A. [2], Frolova M.G. [1], Lysenkov A.S. [1], Kargin Yu.F. [1]

The dilatometric sintering process experimental results of niobium and molibdenum disilicides were presented. Both $MoSi_2$ and $NbSi_2$ were synthesized by magnesium-thermal analysis (Plasmotherm LLC). Following the previous research we used dilatometer Netzsch at different heating rate (5, 10, 20 and 30°C/min) to 1450°C. Sintering curves were obtained and compared. The shrinkage curves analysis of molybdenum disilicide and niobium disilicide showed that the shrinkage start temperature shifts to high temperatures due to increasing heating rate. The relative shrinkage of $MoSi_2$ is greater than under the same conditions $NbSi_2$ at 1450 °C in Ar atmosphere (2,4% and 1%, respectively).

Существует большой спрос на разработку нового сверхвысокотемпературного конструкционного материала в качестве альтернативы суперсплавам на основе Ni, которые могут применяться выше 1400 °C без охлаждения. Такие материалы повысят термическую эффективность систем сжигания, например для реактивных двигателей самолетов, и системы сверхвысокотемпературной газовой турбины следующего поколения на электростанциях. Дисилициды переходного металла являются потенциальными конструктивными материалами подходящими для этих целей. Дисилицид молибдена и ниобия соответствуют этим требованиям, они обладают высокой высокой температурой

плавления ($T_{MoSi2}$ = 2020°C и $T_{NbSi2}$ = 1950°C), низкой плотноти (6,26 и 5,7 г/см$^3$, соответсвенно), стойкие к окислению на воздухе выше 1000°C и обладают высокой электрической проводимостью (21,6 мкОМсм). Дисилициды молибдена и ниобия образуют различные кристаллы: $MoSi_2$ – тетрагональной сингонии, пространственная группа $C11_b$, параметры ячейки a = 0,3206 нм, c = 0,7846 нм [1] и $NbSi_2$ – гексагональной сингонии, пространственная группа C40, параметры ячейки a = 0,4787 нм, c = 0,6587 нм [2]. Несмотря на активное исследование материалов на основе $NbSi_2$ в литературе до настоящего времени недостаточно сведений о процессе спекания дисилицида ниобия и сравнение его с процессом спекания дисилицида молибдена. Сведения о механизме спекания и соответствующие параметры, являются полезными при оптимизации процессов изготовления требуемых деталей с контролируемым уплотнением и микроструктурной.

В работе предлставлены экспериментальные результаты процесса спекания дилатометрическим методом дисилицидов ниобия и молибдена, синтезированных методом магний-термического анализа (ООО «Плазмотерм»). Гранулометрический анализ $NbSi_2$ показал, что преобладающей фракцией является фракция с размером частиц 10-40 мкм, для $MoSi_2$ установлено, что кривая распределения характеризуется в интервале 0,5 – 60 мкм тремя широкими максимумами со средними значениями при 3, 10 (преобладающая фракция) и 40 мкм. РФА подтвердил преобладание фазы $NbSi_2$ ≥95% и $MoSi_2$ ≥99% со следами $Nb_5Si_3$ ≤5%, и $Mo_5Si_3$ ≤0,5%, соответственно. Процесс спекания дисилицидов был исследован дифференциальным термическом методом на дилатометре Dil 402C Netzsch до температуры 1450°C. Получены кривые спекания при 4 различных температурах нагревания (5, 10, 20 и 30°C/мин). Данные дилатометрического анализа показывают, что с увеличением скорости нагревания температура начала спекания для обоих порошков сдвигается в область высоких температур (для $MoSi_2$ при 5°C/мин $T_{нач.усад.}$=1189,9°C, при 30°C/мин $T_{нач.усад.}$=1232,6°C и для $NbSi_2$ при 5°C/мин $T_{нач.усад.}$=1177,9°C, при 30°C/мин $T_{нач.усад.}$=1253,1°C (Рис.1). Подобное поведение можно интерпретировать следующим образом: при более низкой скорости нагревания образец расширяется в течение более длительного времени до начала усадки ($T_{нач.усад.}$) и сжимается дольше до достижения определенной температуры, это поведение схоже с процессом спекания чистого дисилицида молибдена, о чем мы сообщали в статье [3].

На рисунке 2 представлены наложенные кривые усадки $MoSi_2$ и $NbSi_2$ полученные при скорости нагревания 10°C/мин. Видно, что дисицид ниобия на начальном этапе расширяется на 2%, в то время как $MoSi_2$ расширяется только 1%. После прохождения точки начала спекания усадка $MoSi_2$ и $NbSi_2$ составляет 2,4% и 1%, соответственно.

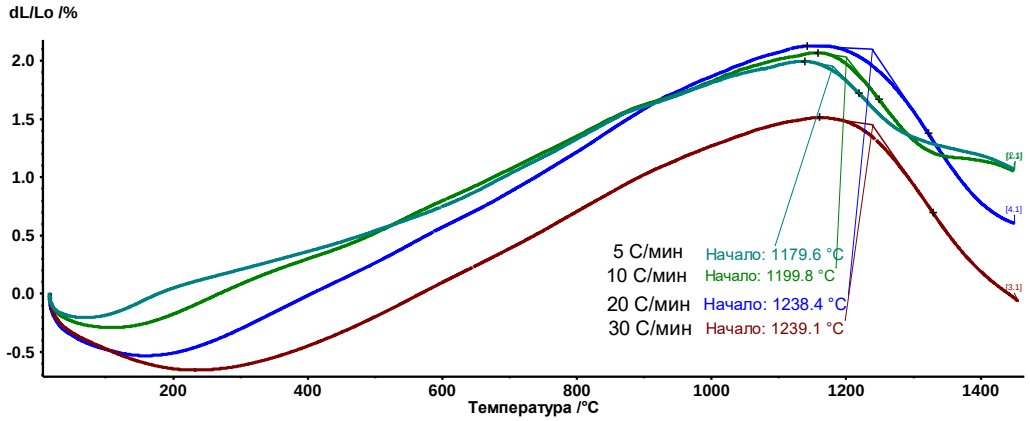



Рис.1. График зависимости линейной усадки $NbSi_2$ от скорости нагревания при скорости нагрева 5, 10, 20 и 30°C/мин

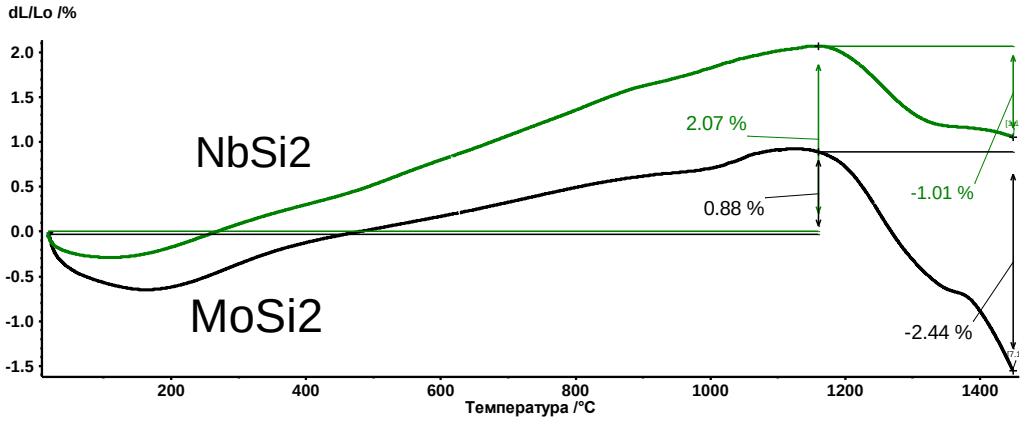



Рис. 2. Линейной усадка $MoSi_2$ и $NbSi_2$ при скорости нагревания 10°C/мин

ВЫВОДЫ

Анализа кривых непрерывной усадки дисилицида молибдена и дисилицида ниобия показал, что температура начала усадки сдвигается в область высоких температур с увеличением скорости нагревания. При максимальной температуре 1450°C относительная усадка от точки начала спекания образца $MoSi_2$ больше, чем при тех же условиях $NbSi_2$ (2,4% и 1%, соответственно).

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант Мол_а 18-38-00327).

Методическая часть (РФА, гранулометрия и скандирующая электронная микроскопия) выполнялась в рамках государственного задания №007-00129-18-00.

Авторы выражают благодарность ООО «Плазмотерм» за предоставление исходных материалов и за плодотворную дискуссию.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. *O. Thomas, J.P. Senateur, R. Madar, R. Laborde, E. Rosencher*, Solid State Commun // 1985, V. 55 p. 629-633.

2. *T.S. Verkhoglyadova, O.I. Vivchar, E.I. Gladyshevski* // Poroshovaya Metall, 1966, V.5, p. 316-322

3. *D.D. Titov et al* Sintering activation energy $MoSi_2$-$WSi_2$-$Si_3N_4$ ceramic // 2018 IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. V.347, 012024, p. 1-7

**********

## ТЕРМОДИНАМИКА ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ ПРИ ГЛУБОКОЙ ОЧИСТКЕ ХЛАДАГЕНТА R717 РЕКТИФИКАЦИЕЙ ПРИ ПОВЫШЕННОМ ДАВЛЕНИИ

**Трубянов М.М., Кондрашина К.А., Шаблыкин Д.Н., Воротынцев И.В.**

*Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород, Россия*

m.trubyanov@gmail.com

THERMODYNAMICS OF PHASE EQUILIBRIUM AT HIGH PURIFICATION OF R717 REFRIGERANT UNDER INCREASED PRESSURE

Trubyanov M.M., Kondrashina K.A., Shablikin D.N., Vorotyntsev I.V.

In the case of high purification of technical ammonia, the application of the rectification method at elevated pressure acquires a high urgency due to the possibility of reducing the energy intensity of the process in the region above the boiling point of ammonia. A change in the temperature of the rectification requires an estimate of the phase equilibrium behavior in ammonia-impurity systems for the case of small contents of the impurity components. The thermodynamics of liquid-vapor equilibrium in dilute ammonia solutions for various impurity components (water, methane, ethane, acetylene, propane, propylene, butane, methanol, hydrogen, nitrogen, carbon monoxide) with a small fraction of the limited impurity components (0.0001%) was simulated in the Aspen Properties® software package. The efficiency of a number of design thermodynamic packets (IDEAL, PR, RR-BM, PR-MHV2, HYSPR, NRTL, UNIQUAC, WILSON, WILS-

RK) was evaluated in a wide range of temperatures and pressures by comparing the calculation results with the published experimental data. A good agreement of the modeling results for the majority of the considered ammonia-based systems with PR, RR-BM, WILS-RK packages is shown. Most systems are characterized by a significant deviation from ideality. The possibility of effective application of computational methods for modeling the thermodynamics of liquid-vapor equilibrium in dilute solutions with a small content of an impurity component in a wide range of temperatures and pressures is shown. The obtained data indicate the possibility of rectification at elevated pressure for high ammonia purification, taking into account the thermodynamics of phase equilibrium and mass transfer kinetics in the region above the boiling point of ammonia.

Природный хладагент R717 (аммиак чистотой от 99.994%) - ключевой компонент передовых систем терморегулирования крупногабаритных конструкций космических летательных аппаратов нового поколения, а также активно приходит на замену выводимым из обращения синтетическим фреонам в промышленном холодильном секторе (фармацевтические производства, холодные склады, спортивные объекты). От содержания широкого круга примесей в хладагенте напрямую зависит долговечность, надежность и характеристики работы охладительных систем, что критически важно в современных космических приложениях. Для глубокой очистки технического синтетического аммиака высокую актуальность приобретает применение метода ректификации при повышенном давлении, благодаря возможности снижения энергоемкости процесса в области выше температуры кипения аммиака [1]. Изменение температуры проведения ректификации требует оценки поведения фазового равновесия в системах аммиак-примесь для случая малых содержаний примесного компонента.

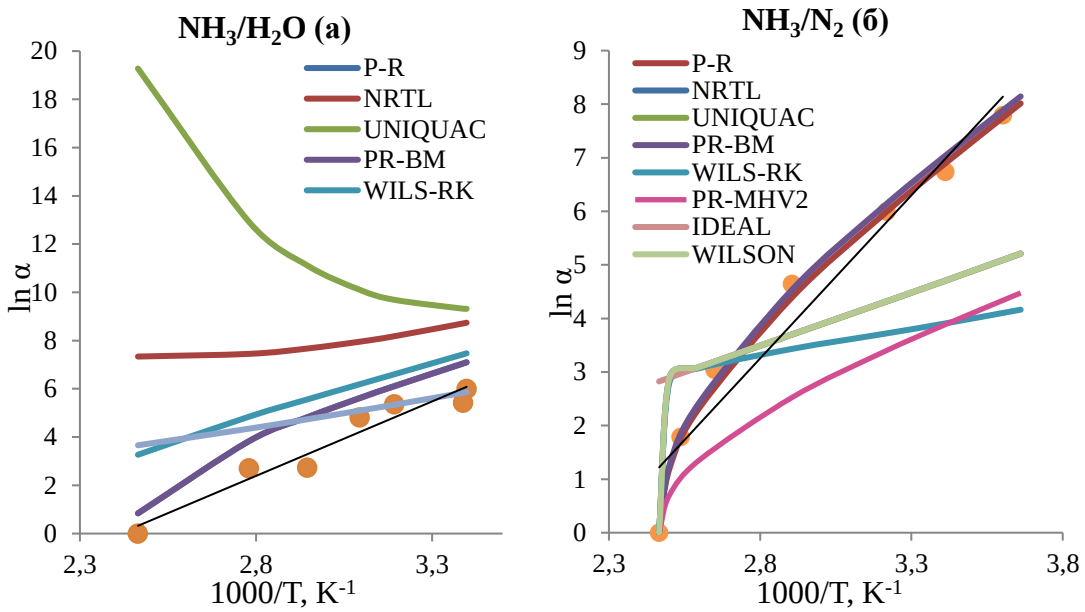



Рис.1 – Температурная зависимость логарифма коэффициента разделения жидкость-пар: а – в системе аммиак-вода в области малых концентраций воды: точки – экспериментальные данные [3], линии – расчет по термодинамическим пакетам; б – в системе аммиак-азот в области малых концентраций азота: точки – экспериментальные данные [4], линии – расчет по термодинамическим пакетам

В настоящей работе проведена как аналитическая обработка имеющихся литературных данных по фазовому равновесию в разбавленных растворах аммиака, так и экспериментальное определение температурной зависимости коэффициента распределения жидкость-пар для различных примесных компонентов (вода, метан, этан, ацетилен, пропан, пропилен, бутан, метанол, водород, азот, монооксид углерода). Экспериментальное определение следовых количеств примесных компонентов в паровой и жидкой фазе проводили с помощью оригинальной методики газохроматографического анализа высокочистого аммиака [2]. Анализ полученных данных показывает, что изменение коэффициента распределения α с изменением температуры в области $<0.9T_c$ ($T_c$ – критическая температура аммиака) хорошо аппроксимируется линейной зависимостью в соответствии с уравнением $\ln\alpha = A + BT^{-1}$, где A и B – независящие от температуры константы. Установлено, что для исследуемых систем в области малых концентраций примесного компонента коэффициент

распределения жидкость–пар монотонно уменьшается с увеличением температуры (давления) и стремится к единице при приближении температуры к критической ($T_c$).

Проведено моделирование термодинамики равновесия жидкость-пар в разбавленных растворах, имеющих малую долю лимитируемых примесных компонентов (0.0001%), в пакете программ Aspen Properties® для реальных систем на основе высокочистого аммиака. Выполнена оценка эффективности ряда расчетных термодинамических пакетов (IDEAL, PR, RR-BM, PR-MHV2, HYSPR, NRTL, UNIQUAC, WILSON, WILS-RK) в широком диапазоне температур и давлений путем сравнения результатов расчета с экспериментальными данными.

Показано хорошее согласие результатов моделирования для большинства рассмотренных систем на основе аммиака пакетами PR, RR-BM, WILS-RK. Большинство систем характеризуются значительным отклонением от идеальности. Важное значение имеет наличие достаточных сведений о параметрах бинарного взаимодействия исследуемых систем в базе данных свойств используемых пакетов, а также полнота экспериментальных данных для проведения корректного сравнения.

Показана возможность эффективного применения расчетных методов для моделирования термодинамики равновесия жидкость-пар в разбавленных растворах с малым содержанием примесного компонента в широком диапазоне температур и давлений.

Полученные данные свидетельствуют о возможности применения ректификации при повышенном давлении для глубокой очистки аммиака с учетом термодинамики фазового равновесия и кинетики массопередачи в области выше точки кипения аммиака.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Президента РФ МК-2924.2017.8, а также РФФИ в рамках научного проекта № 16-38-60174 мол_а_дк.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. *M.M. Trubyanov et al.* Sep. *Pur. Tech.*, 2014, 135, 117-126.
2. *M.M. Trubyanov et al.* J. Chrom. A., 2016, 1447, 129-134.
3. *C.H. Rizvi, R.A. Heidemann* J. Chem. Eng., 1987, 32, 2, 183 – 191.
4. *H.H. Reamer, B.H. Sage* J. Chem. Eng., 1959, 4, 4, 303 - 305.

**********

## SOLID-STATE SYNTHESIS OF W-Ir INTERMETALLICS FROM TUNGSTEN CARBIDE AND BORIDE

**Utkin A., Rybin V., Lozanov V., Prokip V., Baklanova N.**
*Institute of solid state chemistry and mechanochemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia*
utkin@solid.nsc.ru

Iridides of refractory metals (W, Hf, Ta, Nb etc.) are of great interest as ultra-high temperature materials. Iridium has high melting point (2443°C), high Young's modulus (528 GPa) and hardness (1.76 GPa) [1]. The most attractive property of iridium in terms of high-temperature applications is very low oxidation rate, compared to other refractory metals at ultra-high temperatures. The components of iridium-based intermetallics, namely, transition metals also possess a number of outstanding properties. For example, hafnium, tantalum, and niobium have melting points higher than 2000°C (2233°C, 3022°C, and 2477°C, respectively) and high strength. These intermetallics were in the spotlight in the 60-70s of the past century as appropriate high-temperature structural materials for aerospace and aircraft applications, therefore, the phase equilibria in a great number of Ir-Me systems (where Me = Hf, Ta, V, Nb etc) were thoroughly studied and described at that time in several works.

Recently, the interest in Ir-Me intermetallics has been revived in the connection with the development of new generation of turbine engines [2]. Among Ir-based intermetallics, the tungsten-iridium system is of special interest. This is because tungsten is the most refractory metal ($T_m$ = 3422°C). In addition, it has a very high strength not only at moderate, but also at ultra-high temperatures.

A relatively simple approach based on mixing of tungsten WC or $W_2B$ with iridium powders, followed by heating to 1300-1600°C in inert atmosphere, was proposed to synthesize refractory intermetallics in the tungsten – iridium system. The peculiarities of the solid-state interaction in the WC-Ir and $W_2B$-Ir systems were studied within the 1000 – 1600°C temperature range using a set of modern analytical techniques.

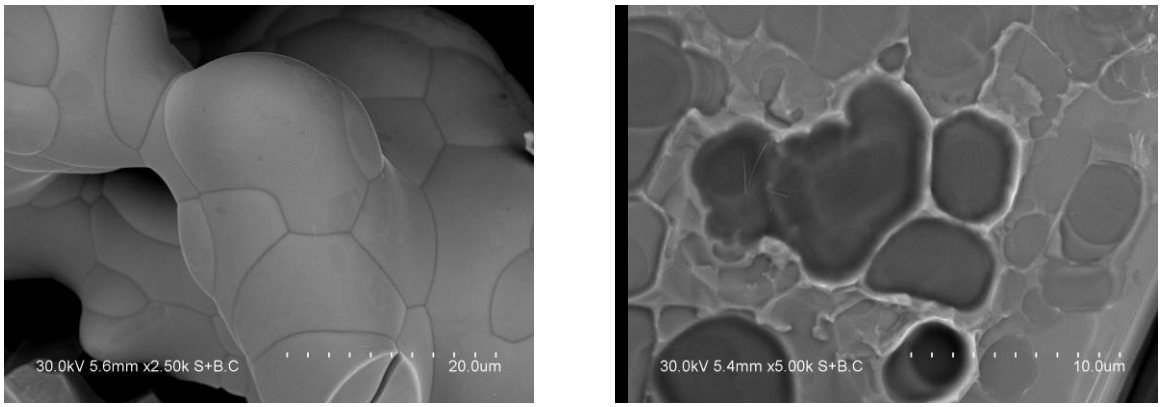



Fig. 1. Microstructure of W-Ir intermetallics (left) and free carbon on the surface of $W_xIr_{1-x}$ (right)

Intensive solid-state interaction in the WC–Ir and $W_2B$-Ir systems starts at 1300-1400°C. It was stated that this interaction can be described by two stages in the 1300 – 1600°C temperature range. The first stage is the formation of Ir-rich disordered $W_xIr_{1-x}$ solid solution with a composition close to $WIr_3$. The second stage is the interaction of this solid solution with residual component (Ir, WC or $W_2B$) that leads to the shift of the $W_xIr_{1-x}$ phase composition on one side or the other in dependence on the type of residual component. In the course of the solid-state reaction of WC with Ir, free carbon is released as graphite-like phase on the surface of the intermetallic product (Fig. 1). No ordered intermetallic phases are formed in the 1300 – 1600°C temperature range. The Vickers microhardness of the obtained intermetallics was measured. It was shown that the hardness of $W_xIr_{1-x}$ solid solutions is much higher than that for pure W or Ir and strongly depends on its composition.

*This work was supported by Russian Scientific Foundation (Grant #18-1900075).*

REFERENCES:

[1] E.M. Savickij, ed., Blagorodnye metally, Metallurgija, Moscow, 1984.

[2] Y. Yamabe-Mitarai, Y. Ro, H. Harada, T. Maruko, Ir-base refractory superalloys for ultra-high temperatures, Metallurgical and Materials Transactions A. 29 (1998) 537–549.

**********

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОКСОФТОРИДОВ $SrFe_{1-x}Co_xO_{3-y}F_y$

**Валуева А.Д.[1], Истомин С.Я.[2], Антипин Д.М.[1]**

[1] *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, факультет наук о материалах, Москва, Россия*

[2] *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия*

*avalueva2@gmail.com*

## SYNTHESIS AND RESEARCH OF $SRFE_{1-X}CO_XO_{3-Y}F_Y$ OXOFLUORIDES

Valueva A.D., Istomin S.Ya., Antipin D.M.

Регенеративные топливные элементы – перспективные источники электрохимической конверсии энергии. Использование в них щелочного электролита позволяет применять в качестве катализаторов электродных реакций оксиды переходных металлов [1]. Недавно было показано, что среди перовскитоподобных оксидов общего состава $ABO_{3-y}$ в процессе выделения кислорода в щелочной среде наибольшую каталитической активностью проявляют соединения, содержащие в B-подрешетке катионы 3d-металлов конца ряда (Fe, Co, Ni) [2]. Целью настоящей работы был синтез и исследование высокодисперсных порошков оксофторидов $SrFe_{1-x}Co_xO_{3-y}F_y$ со структурой перовскита.

Образцы кислород-дефицитных перовскитов $SrFe_{1-x}Co_xO_{3-z}$ получали методом соосаждения оксалатов [3]. Далее проводили их отжиг в трубчатой печи в атмосфере Ar/8% $H_2$ при 500℃ в течение 12 часов с целью получения $Sr_2(Fe,Co)_2O_5$ со структурой браунмиллерита. Полученные таким образом оксиды перетирают с поливинилиденфторидом (ПВДФ) и отжигают при температуре 400℃ в течение 24 часов в трубчатой печи в атмосфере Ar. [4]. В результате получаются оксофториды состава $SrFe_{1-x}Co_xO_2F$.

Полученные оксофториды исследовали методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, БЭТ и Мёссбауеровской спектроскопии.

При помощи трехстадийного синтеза успешно синтезирован порошкообразный образец (размер частиц несколько микрон) оксофторида железа $SrFeO_2F$ со структурой кубического перовскита (a=3.9550(3)A). При помощи спектроскопии Мессбауэра доказано наличие в его составе лишь $Fe^{3+}$. Показано, что при использовании метода синтеза соосаждения оксалатов удается получить однофазный образец $SrFe_{0.5}Co_{0.5}O_{3-y}$ с кубической структурой перовскита.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №16-53-76014 ЭРА_а.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

[1] Lu, S.; Pan, J.; Huang, A.; Zhuang, L.; Lu, J. Alkaline Polymer Electrolyte Fuel Cells Completely Free from Noble Metal Catalysts. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2008, 105, 20611−20614.

[2] Jin Suntivich, Kevin J. May, Hubert A. Gasteiger, John B. Goodenough, Yang Shao-Horn, A Perovskite Oxide Optimized for Oxygen Evolution Catalysis from Molecular Orbital Principles, Science, 2011, 334, 1383-1385.

[3] S. Diodati, L. Nodari, M. M. Natile, U. Russo, E. Tondello, L. Lutterotti and S. Gross, Dalton Trans., 2012, 41, 5517-5525.

[4] F.J. Berry, X. Rena, R. Heap, P. Slater, M.F. Thomas, Fluorination of perovskite-related $SrFeO_{3-\delta}$, Solid State Communications., 2005, 134, 621–624.

**********

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОЛИЧЕСТВА НАНЕСЕННОГО МЕЛКОДИСПЕРСНОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО СЛОЯ НА ПОТЕНЦИАЛ ВОДОРОДНОГО ЭЛЕКТРОДА, ИСПОЛЬЗУЕМОГО В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ЯЧЕЙКАХ ХАРНЕДА

**Веньгина Д.А., Добровольский В.И., Оганян Н.Г., Прокунин С.В.**

*Всероссийский научно-исследовательский институт физико-технических и радиотехнических измерений»*

*mera@vniiftri.ru*

## THE STUDY ON EFFECTS OF MASS VARIATION OF FINE-DISPERSED CATALYTIC PLATING TO A POTENTIAL OF THE HYDROGEN ELECTRODE USED IN ELECTROCHEMICAL HARNED CELLS

This work is devoted to the study on effects of mass variation of fine-dispersed catalytic plating to a potential of the hydrogen electrode, as well as, establishment of the optimal electrochemical plating time of the catalytic coating of the measuring electrodes used in the Russian State Primary Standard of pH in aqueous solutions GET 54-2011. The experiments were carried out by a measuring system of precision measuring devices, using a silver chloride sensor as a reference electrode, to establish the change of the potential difference. The necessary time for the plating of the hydrogen electrode was determined. It is in the range of 7 to 8 minutes with 45 mA current.

Измерение водородного показателя (pH) на сегодняшний день является самым распространенным методом контроля жидких сред и водных растворов. Контроль состояния водных объектов и нормируемых показателей на производственных стадиях целых отраслей промышленности (производство медицинских препаратов, продуктов питания, сельскохозяйственной продукции, химических реагентов) осуществляется при непосредственном измерении pH. Так же, немаловажным является измерения pH при определении характеристик водных объектов рыбных хозяйств, контроле высокочистых материалов и водоподготовки. Большинство аналитических и исследовательских лабораторий в России обеспечены различными типами приборов для измерения pH – pH-метрами, и от качества конкретных измерений зависят конечные выводы о свойствах образцов или материалов. Единица pH методом компарирования передается от Государственного первичного эталона pH ГЭТ 54-2011 буферным растворам.

В состав Государственного первичного эталона pH ГЭТ 54-2011 входят водородные электроды, которые перед измерениями необходимо покрывать мелкодисперсным каталитическим слоем - чернью благородных металлов (далее – чернь), для увеличения площади активных каталитических центров на поверхности электрода и обеспечения достаточного контакта с газообразным водородом. Следует отметить, что каталитический слой очень хорошо адсорбирует различные вещества,

особенно при работе с растворами, содержащими следы серы и мышьяка [1], поэтому перед каждым измерением необходимо заменять чернь на новую, что делает процесс измерения pH на первичном эталоне очень длительным и трудоемким. Это обстоятельство привело к необходимости исследования способа уменьшения времени нанесения и количества черни на поверхности электрода, без изменения величины потенциала стандартного водородного электрода (активности).

Для этого исследования было отобрано 4 электрода, на которые нанесли чернь в течение разного времени (3, 6, 9, 12 минут, соответственно) по методике, представленной в [2]. Количество активного металла, нанесенного в течение определенного промежутка времени, было рассчитано по закону Фарадея и определено экспериментально. Электрохимическое нанесение проводилось подачей постоянного тока с силой тока 45 мА.

На основании полученных результатов установлено, что оптимальное время нанесения мелкодисперсного каталитического слоя лежит в интервале от 7 до 8 минут.

В настоящее время на действующем первичном Государственном эталоне pH время нанесения мелкодисперсного каталитического слоя составляет 9 минут [2]. Учитывая работу эталона за 1 год и количество используемых водородных электродов, уменьшение времени нанесения мелкодисперсного каталитического слоя с 9 до 7 минут, позволит снизить время подготовки первичного эталона к высокоточным измерениям более чем на 20 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**:**

1. *Ньюмен Дж*. Электрохимические системы. М.: Мир, 1977, 456 с.

2. ГОСТ 8.134-2014 Государственная система обеспечения единства измерений. Метод измерений pH на основе ячеек Харнеда. М.: Стандартинформ, 2014, 20 с.

**********

## ВЫСОКОТОЧНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ГИДРОФТАЛАТА КАЛИЯ МЕТОДОМ КУЛОНОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ЯЧЕЙКЕ ГОРИЗОНТАЛЬНОГО ТИПА

**Веньгина Д.А., Добровольский В.И., Морозов И.В., Оганян Н.Г., Прокунин С.В.**

*Всероссийский научно-исследовательский институт физико-технических и радиотехнических измерений»*

*mera@vniiftri.ru*

## HIGH-PRECISION DETERMINATION OF POTASSIUM HYDROPHTHALATE CONTENT BY A METHOD OF COULOMETRIC TITRATION IN A HORIZONTAL TYPE OF ELECTROCHEMICAL CELL

The main aim of the work was high-precision determination of potassium hydrophthalate content by coulometric system with horizontal type cell. The coulometric system was developed for functioning of the State primary standards of pH GET 54-2011 and pX GET 171-2011 ions activities in liquid media. The coulometric system is necessary to ensure the procedures for monitoring the purity of chemical reagents used in the production of high-cleaning reference substances, which used as working standards. High-clean substances are used to prepare mixtures and solutions for metrology area, particularly they are used in the State primary standards key comparisons, as well as, to direct transfer of units of quantify characteristics of chemical substances used in the calibration or verification procedures of measuring instruments, in certification of standards, in control of precision of measurement methods.

Основной целью работы было высокоточное определение содержания гидрофталата калия на кулонометрической установке с ячейкой горизонтального типа, созданной для обеспечения функционирования Государственных первичных эталонов показателей pH и pX активностей ионов в жидких средах ГЭТ 54-2011 и ГЭТ 171-2011. Кулонометрическая установка необходима для обеспечения процедур контроля чистоты химических реактивов, используемых при изготовлении высокочистых эталонных веществ, применяемых, в качестве рабочих эталонов. Высокочистые вещества служат для приготовления смесей и растворов метрологического назначения, в частности, при работе с Государственными первичными эталонами применяются для проведения сличений в области базовых измерительных возможностей, а также, используются непосредственно для передачи единиц величин, характеризующих химический состав в работах по калибровке и поверке средств измерений, аттестации эталонов, контроля точности методик измерений. Конструкция электрохимической ячейки представляет собой стеклянные сосуды равного объема, соединенные

между собой трубкой с тремя перегородками из спеченного стекла, которые образуют две промежуточные камеры. Разделение промежуточных камер осуществляется за счет пробки из электропроводящего геля со стороны камеры, содержащей вспомогательный электрод.

Процесс выполнения измерений содержания основного вещества в анализируемой пробе состоит из трех этапов титрования: предварительного, основного и конечного. Предварительное и конечное титрование проводили при малых генераторных токах (1 ÷ 5 мА). Основное титрование проводили при большом генераторном токе (50 ÷ 100 мА), время титрования предварительно рассчитывали по закону Фарадея с учетом того, чтобы примерно 0,1 мг пробы осталось не прореагированной. По окончании экспериментов рассчитывали суммарное количество электричества, затраченное на титрование пробы вещества на всех трех этапах эксперимента.

Для определения конечной точки титрования экспериментальные данные соответствующие минимуму значений напряжения были дважды продифференцированы. Критерием достижения конечного времени титрования было значение модуля второго дифференциала, стремящееся к нулю.

В экспериментах было использовано три типа образцов: отечественный, импортный и проба, присланная для проведения международных сличений между ведущими метрологическими институтами мира в рамках МБМВ.

Полученные результаты показали, что отечественный образец является более чистым, по сравнению с импортным аналогом и образцом, присланным для сличения. По нашему мнению, это связано с проведением предварительной очистки отечественного образца путем трехкратной перекристаллизации из горячего раствора.

При сравнении полученных результатов анализа импортного образца и образца, присланного для сличения, оказалось, что содержание основного вещества совпадает, в пределах ошибки эксперимента, что говорит о правильности выбора метода и подхода при создании экспериментальной установки.

**********

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВОДОРОДА НА СТРУКТУРУ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ПСЕВДОБИНАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ $(Sm_{1-x}Er_x)_2Fe_{17}$

**Веселова С.В., Вербецкий В.Н., Денисова К.Н., Васильев А.Н.**

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

*sv_veselova@mail.ru*

## INVESTIGATION OF HYDROGEN INFLUENCE ON STRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF THE PSEUDOBINARY $(Sm_{1-x}Er_x)_2Fe_{17}$ COMPOUNDS

Veselova S.V., Verbetsky V.N., Denisova K.N., Vasiliev A.N.

Интерметаллические соединения $R_2Fe_{17}$ (R – РЗМ) являются привлекательными материалами для производства постоянных магнитов, но имеют недостатки, ограничивающие их использование в этих целях. Изменение соотношения редкоземельных элементов, замена железа немагнитными атомами, а также внедрение таких атомов как H, C, N позволяют модифицировать важнейшие магнитные характеристики исходных соединений. Нитриды $Sm_2Fe_{17}N_y$ демонстрируют самые высокие магнитные параметры среди всех соединений $R_2Fe_{17}N_x$ и считаются эффективными магнитными материалами. В связи с чем остается актуальным поиск наиболее конкурентоспособного по свойствам соединения, чем нитрид на основе $Sm_2Fe_{17}$.

Исходные образцы были получены методом высокочастотной индукционной плавки в атмосфере аргона. В качестве исходных компонентов, используемых при сплавлении шихты, брались металлы высокой степени чистоты: Sm – 99,95 %, Fe – 99,99 %, Er – 99,97 %. Химический состав лигатур и сплавов проводился с помощью волнодисперсионного рентгеноспектрального флуоресцентного спектрометра Rigaku ZSX Primus II. Литые образцы подвергались гомогенизирующему отжигу в вакуумированных кварцевых ампулах при 1150 °C при выдержке от 4 дней до 20 дней. Полученные образцы исследовались на сканирующем электронном микроскопе «LEO EVO–50 XVP» («Karl Zeiss») с приставкой для энергодисперсионного анализа «INCA energy 450» («Oxford Instruments»). Фазовый состав образцов, а также продуктов их гидрирования определялся методом рентгенофазового анализа порошка на дифрактометре типа «ДРОН-4-07» в CoKα-излучении. Расчет структурных параметров осуществлялся по методу Ритвельда.

РФА показал, что все исходные сплавы не являются полностью однофазными, доля фазы альфа-железа варьирует от 2 до 7 масс. %. Установлено, что синтезированные соединения кристаллизуются

в структурном типе $Th_2Zn_{17}$ (пр. гр. $R\bar{3}m$). *По причине лантаноидного сжатия в системе (Sm, Er)-Fe наблюдалась линейная зависимость уменьшения значений параметров и объема элементарной ячейки* $R_2Fe_{17}$ *от концентрации эрбия. Для исходных материалов внедрение атомов H в кристаллическую решетку приводит к увеличению параметров и объемному расширению решетки без изменения ее структурного типа.* Взаимодействие измельченных сплавов (размер частиц до 50 мкм) с водородом осуществлялось на экспериментальных установках для синтеза гидридов при давлении до 40 атм. Указанные процессы не протекают при комнатной температуре; начало реакции гидрирования отмечается при нагревании автоклава с образцом до 180°C. Содержание водорода рассчитывалось по уравнению Ван-дер-Ваальса. Максимальное значение $H/(Sm, Er)_2Fe_{17}$ составило 4,4 атома на формульную единицу.

Петли гистерезиса исходных сплавов и их гидридов были получены в полях 9 Тл при комнатной температуре на установке для измерения физических величин PPMS (Ever Cool II, Quantum Design). На основании проведенного анализа были определены значения следующих магнитных характеристик: удельная намагниченность насыщения ($\sigma_s$), удельная остаточная намагниченность ($\sigma_r$) и коэрцитивная сила по намагниченности ($H_{cJ}$). Установлено, что $\sigma_s$, $H_c$ исходных соединений и продуктов их гидрирования понижаются с увеличением концентрации эрбия.

**********

## РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ПРИМЕСЕЙ В ЖАРОПРОЧНЫХ СВАРИВАЕМЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ.

**Волчёнкова В.А., Казенас Е.К., Андреева Н.А., Пенкина Т.Н., Фомина А.А., Григорович К.В., Гусаров А.А.**

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

*volch.v.a@mail.ru*

DEVELOPMENT OF THE METHOD FOR QUANTITATIVE DETERMINATION OF IMPURITIES CONTENT IN HEAT-RESISTANT WELDED NICKEL ALLOYS USING THE METHOD OF ATOMIC-EMISSION SPECTROMETRY WITH INDUCTIVELY COUPLED PLASMA.

Volchenkova V.A., Kazenas E.K., Andreeva N.A., Penkina T.N., Fomina A.A., Grigorovich K.V., Gusarov A.A.

Using AES-ICP was developed method, which allows rapidly, with good metrological characteristics without prior separation of the matrix and without the use of standard composition samples to determine impurity elements (Al, B, Ce, Co, Cr, Cu, Hf, Fe, Mg, Mn, Mo, Nb, Si, Ta, Ti, W, V, Zr) in a wide range of concentrations from 0.0005 to 10% in the new heat-resistant nickel alloys type of AZK. The relative standard deviation($S_r$) is 0.05-0.005 at the element content from 1 to 10% and does not exceed 0.15 at the element content from 0.0005 to 0.1%. New method of analytical control was used to correct the processes of smelting alloys by vacuum induction melting, compacting capsules and welding process with other heat-resistant alloys, which will ensure the performance of work on the improvement of metal compounds in liquid rocket engines.

Процессы выплавки сплавов методом вакуумной индукционной плавки, компактирования, последующие процессы ВДП и ЭЛП, термическая обработка, процесс сварки с другими жаропрочными сплавами требует проверки однородности получаемых материалов и сварных швов. Для этого необходимо систематически проводить элементный анализ большого количества образцов как на основные легирующие компоненты (Cr, Ti, Al, Mo, Nb, Ta, W), так и на микролегирующие добавки и примеси (Hf, Si, Mn, Fe, Mg, B, Ce, Zr). Отсутствие набора стандартных образцов состава жаропрочных никелевых сплавов для определения указанного списка примесных элементов ограничивает выбор метода анализа. Оптимальным методом исследования для решения поставленных задач является атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (АЭС с ИСП), позволяющая одновременно определять большой набор элементов разных концентраций. Литературные данные о влиянии никеля и хрома на АЭС с ИНП определение: Al, B, Ce, Co, Cr, Cu, Hf, Fe, Mg, Mn, Mo, Nb, Si, Ti, W, V, Zr освещены мало или отсутствуют.

Исследования проводились на последовательном атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой фирмы «HORIBA JOBIN YVON» – модель «ULTIMA 2» (Франция-

Япония).

Метод АЭС с ИСП требует переведения анализируемых образцов в раствор. Найдены оптимальные схемы растворения образцов и подобран состав кислот (без использования плавиковой кислоты) для получения устойчивых растворов легко гидролизующихся матричных и определяемых элементов: Hf, Mo, Nb, Ta,Ti,W, Zr, и др. Растворение проводили смесью азотной, хлороводородной и фтороводородной кислот. Для предотвращения выпадения в осадок солей вольфрама добавляли $H_3PO_4$. Для ускорения разложения проб использовали современные системы: СВЧ–минерализатор «Минотавр-2 и микроволновую систему MARS 5. Автоклавное микроволновое растворение с использованием модуля MARS 5 оказалось наиболее эффективным. Навески образцов 100 мг полностью растворялись за 10 минут.

Найдены оптимальные аналитические параметры для одновременного АЭС с ИСП определения выше перечисленных химических элементов Выбраны свободные от спектральных наложений матричного элемента никеля аналитические линии для каждого определяемого элемента. Все эти линии достаточно чувствительны 0,1 - 20 ppb, что, теоретически, позволяет определять элементы на уровне - $10^{-5}$ % [1].

Основная проблема эмиссионного анализа заключается в учете влияния матрицы (основы). Проведена оценка спектральных помех. Изучено влияние матричных элементов (Ni, Cr) на аналитические сигналы металлов. Увеличение концентрации и Ni и Cr до 200 ppm не влияло на аналитические сигналы примесных элементов при их содержании более 10 ppb. С увеличением концентрации никеля в растворе, наблюдается изменение угла наклона градуировочного графика, а в некоторых случаях их сдвиг. Картина влияния матричного элемента никеля не одинакова для разных элементов. В случае Cu, Ce, Hf, W с увеличением концентрации никеля в растворе до 2000 ppm, наблюдалось изменение угла наклона градуировочного графика и сдвиг, который особенно заметен для высоких содержаний матрицы (5000ppm) и низких концентраций определяемых элементов (менее 5 ppb). Для устранения матричных помех, обусловленных изменяющейся концентрацией никеля использовали метод интерактивного согласования матрицы [2]. При изучении взаимных влияний определяемых элементов установлено, что при содержании элементов на уровне 0,1 -10 ppm взаимные влияния не проявляются. Найдены пределы обнаружения примесей: Al, B, Ce, Co, Cr, Cu, Hf, Fe, Mg, Mn, Mo, Nb, Si, Ta, Ti, W, V, Zr в присутствии матричных элементов никеля и хрома Пределы обнаружения на фоне 2000 ppm никеля и 500 ppm хрома значительно отличаются от таковых в чистых растворах и не в лучшую сторону.

Выбрана концентрация матричного элемента в растворе, при которой не нарушается стабильность работы системы горелка - распылитель. Для никеля благоприятной является концентрация не более 2000 ppm.

Было изучено влияние различных кислот на аналитические сигналы элементов. Наилучшей аналитической средой является хлороводородная кислота. Изменение концентрации кислоты приводило к изменению аналитических сигналов, причём степень изменения зависит от природы и концентрации кислоты. Так раствор 2M HCL понижал аналитический сигнал Ti на 8%, в то время как $H_3PO_4$ той же концентрации - на 20%.. Увеличение концентрации как HCI, так и $HNO_3$ от 0,01 *M* до 3 *M* изменяло аналитический сигнал не более 10%. Поэтому содержание кислот в градуировочных растворах и пробах поддерживали строго одинаковыми. Неконтролируемые колебания концентрации кислот могут привести к погрешностям, существенно превышающим инструментальные.

По разработанным программам проводился анализ проб. Из-за отсутствия стандартных образцов для подтверждения правильности полученных результатов определения элементов проводили их сравнение с данными других методов анализа: масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС с ИСП) или атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС). Получена хорошая сходимость результатов определения разными методами. Разработанные новые методики определения элементов выгодно отличаются от ранее предложенных экспрессностью, возможностью одновременно определять большой набор элементов в широком интервале концентраций от 0,0005 до 10% из ограниченной навески образцов (от 1 мг), с хорошими метрологическими характеристиками.

*С использованием метода атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой разработана универсальная методика определения примесных элементов (Al, B, Ce, Co, Cr, Cu, Hf, Fe, Mg, Mn, Mo, Nb, Si, Ta, Ti, W, V, Zr), позволяющая экспрессно, с хорошими метрологическими характеристиками без предварительного отделения матрицы и без использования стандартных образцов состава определять указанные элементы в широком диапазоне концентраций от 0,0005 до 10% в новых жаропрочных никелевых сплавах типа АЖК. Относительное стандартное отклонение*

*($S_r$) составляет 0,05-0,005 при содержании элементов от 1 до 10% и не превышает 0,15 при содержании элементов от 0,0005 до 0,1%*

Новые методики аналитического контроля применили для корректировки процессов выплавки сплавов методом вакуумной индукционной плавки, компактирования капсул и процесса сварки с другими жаропрочными сплавами, что позволит обеспечить выполнение работы по усовершенствованию металлических соединений в жидкостных ракетных двигателях.

*"Работа выполнена в рамках программы президиума РАН №36 «Фундаментальные основы и новые эффективные методы химического анализа и исследования структуры веществ и материалов» на 2018 год (номер государственного задания 007-00129-18-00)"*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. P.W. J.M.Boumans. Line Coincidence Tables for Inductively coupled plasma Atomic Emission Spectrometry. Vol. 1,2. Oxford Pergamon Press. 1984. 902 c.

2.Атомно–эмиссионный анализ с индукционной плазмой. Итоги науки и техники. Сер. Аналитическая химия. Т. 2 М.: ВИНИТИ, 1990. 292 с.

**********

## ГИДРИДНО-КАЛЬЦИЕВЫЙ СИНТЕЗ ПОРОШКОВОГО СПЛАВА $Ti_{28}Ni_{50}Hf_{12}Zr_{10}$

**Володько С. С., Касимцев А. В., Юдин С. Н., Свиридова Т. А.**

*ООО «Метсинтез»*

*Тула, Россия*

*volodko.sv@yandex.ru*

CALCIUM-HYDRIDE SYNTHESIS OF POWDER ALLOY $Ti_{28}Ni_{50}Hf_{12}Zr_{10}$

Volodko Sergey Sergeevich, Kasimtsev Anatoly Vladimirovich, Yudin Sergey Nikolaevich, Sviridiova Tatiana Alexandrovna

The possibility of obtaining TiNiHfZr alloy by reduction initial oxides with calcium hydride is consider in this work. It is shown that TiNiHfZr alloy with sufficiently high phase and chemical homogeneity can be obtained by this technology.

В последнее время особый и интерес ученых привлекают сплавы, демонстрирующие высокотемпературный эффект памяти формы. В частности, тройные Ti-Ni-Hf/Zr и четверные Ti-Ni-Hf-Zr особенно актуальны ввиду своей относительно невысокой стоимости в сравнении с TiNiPd/Pt. Одной из проблем данных сплавов является низкая технологичность. Большая разница в плотности и температуре плавления исходных компонентов осложняет их получение методами вакуумно-электродуговой и вакуумно-индукционной плавками. В данной работе четверной сплав Ti-Ni-Hf-Zr был получен по порошковой технологии восстановлением оксидов исходных компонентов гидридом кальция.

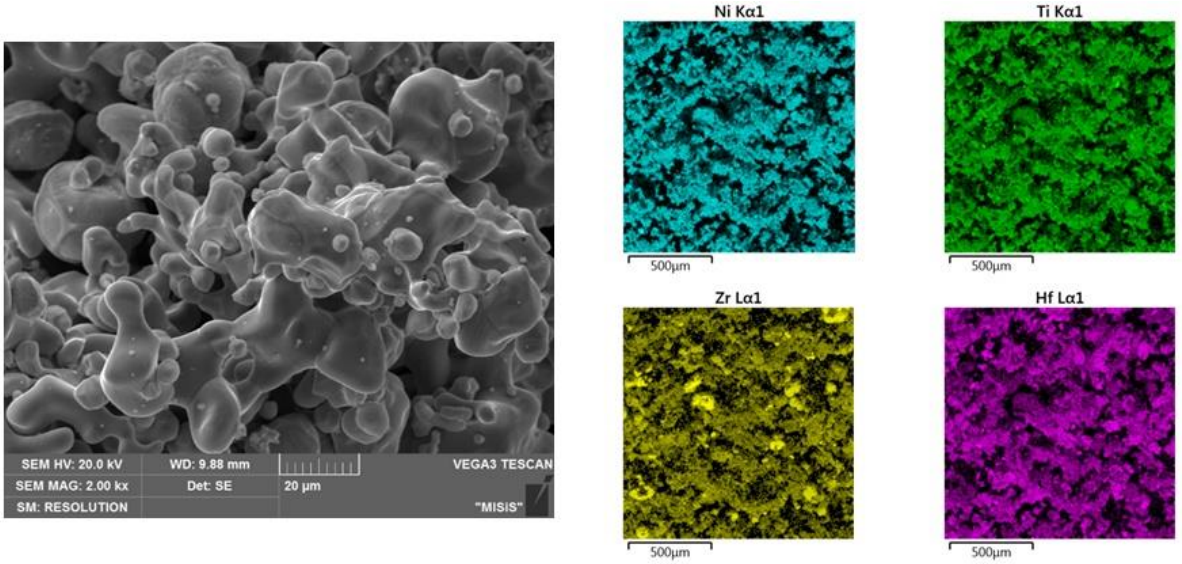



Рис. 1. Изображение частичек порошка во вторичных электронах и карты распределения элементов

Порошок сплава $Ti_{28}Ni_{50}Hf_{12}Zr_{10}$ получали гидридно-кальциевым методом, который подробно описан в [1]. Морфологию порошка изучали на электронном сканирующем микроскопе TESCAN VEGA LMH. Фазовый состав образцов исследовали на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 с использованием монохроматического Cu$K_\alpha$-излучения с длиной волны $\lambda = 1{,}54178$ Å.

Порошок после синтеза имеет губчатое строение с большой площадью поверхности. Имеются области, обогащенные цирконием и в тоже время обедненные гафнием, что может быть следствием плохой растворимости Zr и Hf в расплаве кальция и недостаточно однородным смешиванием исходных компонентов, в результате чего времени не хватает синтеза для получения полностью гомогенного по химическому составу порошка.

Химический состав синтезированного порошка представлен в таблице 1. Для его определения использовались атомно-эмиссионный метод с индуктивно-связанной плазмой и метод рентгенофлуоресцентной спектроскопии.

Таблица 1. Химический состав сплава $Ti_{28}Ni_{50}Hf_{12}Zr_{10}$

| Состав | Среднее содержание элементов, масс. % | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Ni | Ti | Hf | Zr |
| Согласно шихте | 40 | 18,3 | 29,2 | 12,5 |
| Полученный | 40,0 | 18,9 | 28,8 | 12,1 |

Фазовый состав полученного порошка приведен в таблице 2. В структуре синтезированного порошка содержится B2-фаза с кубической решеткой в количестве 5 % и B19′-фаза с моноклинной решеткой в количестве 95 %.

Таблица 2. Фазовый состав порошка $Ti_{28}Ni_{50}Hf_{12}Zr_{10}$

| Фаза | Стр.тип | Об.доля, % | Периоды, анг. |
|---|---|---|---|
| типB2 | cP2/1 | 5 | $a$= 3.051 |
| тип B19′ | mP4/2 | 95 | $a$= 3.061<br>$b$= 4.078<br>$c$= 4.882<br>$\beta$=103.372 |

Методом горячей экстракции в несущем газе (методом сжигания), определяли общие (интегральные) значения содержания газообразующих примесей в порошках, результаты представлены в таблице 3. Высокая концентрация водорода является следствием взаимодействия компонентов с водородом, который выделяется при разложении $CaH_2$ при нагреве шихты. Высокое содержание водорода устраняется в процессе последующего вакуумного спекания, после которого, как правило, гидридно-кальциевые сплавы содержат его в тысячных долях массовых процентов.

Таблица 3. Содержание газообразующих примесей в синтезированном порошке, массовая доля, %

| Углерод | Кислород | Азот | Водород |
|---|---|---|---|
| 0.031 | 0.100 | 0.053 | 0.5 |

Таким образом, показана возможность получения гидридно-кальциевым методом порошка сплава $Ti_{28}Ni_{50}Hf_{12}Zr_{10}$ с высокой гомогенностью по фазовому составу и невысоким содержанием газообразующих примесей внедрения.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №18-03-00451 А).*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Касимцев А. В, Левинский Ю. В. Гидридно-кальциевые порошки металлов, интерметаллидов, тугоплавких соединений и композиционных материалов. М.: Издательство МИТХТ, 2012. 248 с.

**********

# СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТЫХ ПОРИСТЫХ ФИЛЬТРОВ ИЗ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ ПУТЕМ ГАЗОФАЗНОГО ОСАЖДЕНИЯ ТЕТРАХЛОРИДА КРЕМНИЯ

**Воротынцев В.М., Петухов А.Н., Куликов А.Д., Марков А.Н., Воротынцев А.В.**
*Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева*
*an.vorotyntsev@gmail.com*

STRUCTURAL FEATURES AND PRODUCTION OF HIGH PURITY POROUS FILTERS FROM SILICON DIOXIDE BY GAS-PHASE DEPOSITION OF SILICON TETRACHLORIDE

Vorotyntsev V.M., Petukhov A.N., Kulikov A.D., Markov A.N., Vorotyntsev A.V.

One of the most interesting cases of the appearance of a porous material is gas-phase deposition of silicon dioxide. Silicon tetrachloride, oxidized in the gas phase at a temperature of the order of 1500 K (in the flame of an oxygen burner), forms silica particles with a diameter of about 100 nm. In this work, filters were obtained consisting of particles of high purity silicon dioxide. When silicon tetrachloride is oxidized in the gas phase, parts of $SiO_2$ with a diameter of about 0.1 μm are formed. Particle sizes and dispersion of their distribution were statistically evaluated. The purity of the obtained samples, for a number of metals, was determined on an inductively coupled plasma mass spectrometer with a detection limit of $10^{-10}$ wt.%. To change the porous structure, the filters were fired in an inert gas flow. The change in temperature and pressure of the inert gas directly affects to the pore size distribution and total pore volume.

Один из практически интересных случаев возникновения пористого материала является газофазное осаждение диоксида кремния. Тетрахлорид кремния, окисляющийся в газовой фазе при температуре порядка 1500 К (в пламени кислородной горелки), образует частицы двуокиси кремния диаметром около 100 нм, которые под действием термофоретических сил осаждаются, образуя объемную фазу. Этим методом получают заготовки волоконных световодов и кварцевых фильтров. Величина пористости двуокиси кремния, получающейся при газофазном осаждении, может изменяться в широких пределах, достигая величины 0.98. Такие пористые материалы могут быть достаточно перспективными в гетерогенном катализе, как пористый носитель и в мембранно-каталитическом аппарате, как реактор реализующий сразу два процесса одновременно (химическая реакция и разделение компонентов через пористый материал, с целью смещения равновесия в сторону образования конечных продуктов и увеличения интенсификации различных процессов).

В работе получены фильтры, состоящие из частиц высокочистого диоксида кремния, которые образуются при сжигании высокочистых хлоридов кремния в пламени кислородно-водородной горелки. При окислении в газовой фазе хлоридов кремния, в частности, тетрахлорида кремния, образуются частицы $SiO_2$ с диаметром около 0,1 мкм. Статистически были определены средний размер частиц и дисперсия распределения их по размерам. Под действием термофоретических сил частицы осаждаются на внешнюю поверхность подложки из поликристаллического кремния выточенного в виде конуса (для возможности снятия полученной заготовки), образуя слой пористого (до 90%) диоксида кремния. Чистота полученных образцов, по ряду металлов, была определена на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой с пределом обнаружения $10^{-10}$ мас.%.

Таблица 1 – Сравнительный анализ концентрации примесей металлов в полученных фильтрах из $SiO_2$ и коммерческого Millipore MF-NA.

| Элемент / Образец | Концентрация примесей металлов (мас. % · $10^{-7}$) | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Al | Fe | Co | Cr | Mg | Cu | Ni | Sn | Pb |
| $SiO_2$ | 5 | 30 | 8 | 6 | 3 | 2 | 2 | 9 | 4 |
| Millipore MF-NA | 3000 | 6000 | 20 | 3000 | 20000 | 5000 | 300 | 50 | 400 |

Полученный образец обладал высокой хрупкостью и требовал дальнейшей обработки. В связи с этим, образец пористого диоксида кремния запаивался с одного конца, а с другого конца припаивался кварцевый коннектор для подключения газа. После этой процедуры к одному концу заготовки подсоединялся газ (в нашем случае аргон) и вся заготовка помещалась в муфельную печь при температуре 800 °С и давление аргона 1.2 атм на 3 ч. Данная процедура позволяла во время спекания образца сохранить пористую структуру и не дать схлопнуться порам во время спекания. Стоит отметить тот факт, что варьирование параметров температуры, давления и времени отжига позволило получить конечный материал с разным распределением пор по размеру и полным объемом пор.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 17-73-20275*

**********

# НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ КВАТОВЫХ ТОЧЕК СЕЛЕНИДА КАДМИЯ И ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННОГО ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

**Яблановичч А. Д.[1] , Беканова М. З.[2]**

[1]*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах, Москва, Ленинские горы, 1, стр. 73*

[2]*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3*

*chlorophyta98@gmail.com*

# NANOCOMPOSITES BASED ON CDSE QUANTUM DOTS AND FUNCTIONALIZED POLY(METHYL METHACRYLATE)

Yablanovich A. D., Bekanova M. Z.

Nanocomposites based on semiconductor quantum dots embedded into a polymer host matrix attract a great deal of interest due to the combination of mechanical properties of polymer and unique optical properties of nanoparticles. In this research work nanocomposites based on CdSe quantum dots and functionalized poly(methyl methacrylate) were synthesized.

CdSe quantum dots of different shapes (spherical and tethrapodes) were prepared using the colloidal synthesis method. Poly(methyl methacrylate) samples with low dispersities and given molecular weights are

synthesized via reversible addition–fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization. The reduction of the terminal thiocarbonylthio group in the polymer results in the production of two group of samples which contain either one (thiol or carboxylic) or two (carboxylic and thiol) terminal groups capable of interaction with CdSe quantum dots. An approach of the “macromolecules – ghosts” was used to study formation of the complexes between endfunctionalized macromolecules and quantum dots. Correlation between end-functionality, molecular weight of the polymer, quantum dots shape and the size of the complexes is discovered.

В последние десятилетия разработка гибридных органических/неорганических материалов, сочетающих полимерную матрицу и включенные в нее неорганические наночастицы, например, квантовые точки (КТ), привлекает интерес многих научных групп. Сочетание физико-химических свойств полимерной матрицы и уникальных оптоэлектронных свойств КТ позволяет резко расширить возможности применения подобных материалов.

Известны различные подходы по включению КТ в матрицу полимера, но наиболее удобным является метод лигандного обмена, заключающийся в замещении низкомолекулярного лиганда, стабилизирующего КТ, на макромолекулярный лиганд. Для стабилизации КТ макромолекулы должны содержать боковые или концевые функциональные группы, способные вступать во взаимодействие с поверхностью наночастиц.

В данной были синтезированы нанокомпозиты на основе КТ селенида кадмия (CdSe) и функционализированного полиметилметакрилата (ПММА). Для синтеза полимеров, способных стабилизировать КТ на основе CdSe, использовалась радикальная полимеризация с обратимой передачей цепи (ОПЦ) по механизму присоединения–фрагментации. Она позволяет получить полимеры заданной архитектуры с узким молекулярно-массовым распределением и концевыми группами от ОПЦ-агента. Модификация концевой стабилизирующей группы приводит к образованию макромолекул заданной молекулярной масссой, способных к стабилизации КТ [1].

Квантовые точки размером около 4,5 нм на основе CdSe различной формы (сферические и тетраподы) синтезированы коллоидным методом. Размер и форму частиц определяли при помощи спектроскопии поглощения, люминесцентной спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии.

С помощью ОПЦ-полимеризации и последующей модификации (восстановления нуклеофилами) синтезированы образцы ПММА с заданной молекулярной массой, содержащие либо две концевые группы COOH и SH, либо одну концевую группу COOH или SH в структуре макромолекулы. Путем лигандного обмена получены нанокомпозиты на основе КТ и ПММА различного состава. Взаимодействие функционализированного ПММА и КТ исследовано методом динамического светорассеяния в толуоле (с использованием подхода макромолекул-невидимок [2]). Полученные нанокомпозиты охарактеризованы методами дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа.

Разработана методика, позволяющая получать композиты на основе функционализированного полимера и наночастиц. Изучено влияние количества концевых функциональных групп в макромолекуле, молекулярной массы полимера и формы квантовых точек на размеры образующихся частиц комплекса ПММА – КТ.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, номер проекта 16-03-00523.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. . Willcock H., O'Reilly R. K. //Polymer Chemistry. – 2010. – V.1. - №. 2. – P. 149-157.

2. Litmanovich, E. A., Bekanova, M. Z., Shandryuk, G. A., Chernikova, E. V., & Talroze, R. V. //Polymer. – 2018. – V. 142. – P. 1-10.

**********

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ АБСОРБЦИОННОЙ ПЕРВАПОРАЦИИ В ПРОЦЕССЕ УДАЛЕНИЯ КИСЛЫХ ГАЗОВ ИЗ МЕТАН-СОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

**Янбиков Н.Р., Атласкин А.А., Петухов А.Н., Воротынцев И.В.**

*Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород, Россия*

nailyanbikov@gmail.com

## DETERMINATION OF THE TEMPERATURE INFLUENCE ON THE ABSORBING PERVAPORATION EFFECTIVITY DURING THE REMOVAL OF ACID GASES FROM METHANE-CONTAINING GAS MIXTURES

Yanbikov N.R., Atlaskin A.A., Petukhov A.N., Vorotyntsev I.V.

Over the past decades, natural gas is increasingly considered as a pure, alternative source of energy. The extracted natural gas mainly consists of methane ($CH_4$) and undesirable impurities, such as hydrogen sulfide ($H_2S$) and carbon dioxide ($CO_2$). High content of such impurities have a corrosive effect on pipelines, reduce the service life of equipment and reduce the calorific value of natural gas. In the present work, a new approach to the removal of acid gases is proposed: absorbing pervaporation. It is a hybrid technique that combines the selective absorption of acid gases by a liquid absorbent and their further removal through a gas separation membrane. As a liquid absorbent, ionic liquids have been chosen because of their ability to absorb gases such as carbon dioxide and hydrogen sulfide. Within the framework of this work, the task was to determine the influence of temperature on the methane-containing gas mixtures separation efficiency. The increase in temperature leads to two opposite effects: a decrease in the solubility of the gas in the absorbent and an increase in the diffusion rate, and therefore the passage of gases through the ionic liquid layer under different temperature regimes may be accompanied by various influences of solubility and diffusion factors on permeability. This circumstance is the reason for the experimental study of the peculiarities of the gases transport through an ionic liquid under various temperature conditions in order to establish the optimum conditions that ensure the maximum selectivity of gas separation. Dependences of separation efficiency of binary gas mixtures on temperature were determined, optimal temperature conditions for removal of acid gases from methane-containing gas mixtures were determined.

За последние десятилетия природный газ все чаще рассматривается в качестве чистого, альтернативного источника энергии. Добываемый природный газ в основном состоит из метана ($CH_4$), а также из нежелательных примесей, таких как сероводород ($H_2S$) и диоксид углерода ($CO_2$). Высокое содержание таких примесей оказывают коррозионное воздействие на трубопроводы, уменьшают срок службы оборудования, снижают теплотворную способность природного газа. Кроме того, сероводород является чрезвычайно токсичным веществом (ПДК= 10 мг/м$^3$). Одной из основных технологий очистки природного газа от кислых примесей является абсорбционная очистка, включающая циркуляцию абсорбента между аппаратом, где происходит очистка газа, и регенератором, где восстанавливается абсорбционная способность раствора первичного или вторичного амина. Аминные системы успешно используются для поглощения кислых газов уже в течение нескольких десятилетий и в настоящее время занимают значительную долю рынка систем очистки природного газа. Однако аминовая очистка имеет ряд недостатков, таких как: коррозия оборудования, потери сорбента в ходе испарения, высокие затраты на регенерацию и улавливание сорбента. В связи с этим, вопрос разработки эффективных методов выделения кислого газа из природного газа сейчас крайне актуален.

В настоящем исследовании предлагается новый метод – абсорбционная первапорация для интенсификации процесса выделения кислых газов. По сравнению с традиционными методами, абсорбционная первапорация характеризуется: простотой аппаратного оформления, нет необходимости в высокоселективной мембране, высокая селективность достигается использованием жидкого сорбента, а массобмен между газами и сорбентом протекает в объёме одного разделительного аппарата. Этот гибридный метод разделения представляет собой комбинацию поглощения газа жидким абсорбентом, расположенным на высокопроницаемой мембране и последующую первапорацию. Поскольку сероводород и диоксид углерода характеризуется высокой растворимостью в ионных жидкостях, то этот класс веществ может быть рассмотрен в качестве потенциального абсорбента. При этом важно отметить что высокая вязкость, снижающая производительность системы, и дороговизна не позволяет использовать её в “чистом виде”, поэтому для осуществления предложенного процесса и экспериментальной оценки эффективности разделения метан-содержащих газовых смесей в абсорбционно первапорационном аппарате были использованы водные растворы ионных жидкостей.

В рамках настоящей работы была разработана установка (рисунок 1) для экспериментальной оценки метода абсорбционной первапорации, включающей, в том числе и определение влияния температуры на эффективность разделения. Увеличение температуры приводит к двум противоположным эффектам – снижению растворимости газа в абсорбенте и увеличению скорости диффузии, и, следовательно, прохождение газов через слой ионной жидкости при различных температурных режимах может сопровождаться различным влиянием факторов растворимости и диффузии на проницаемость. Данное обстоятельство является причиной для экспериментального изучения особенностей транспорта газов через ионную жидкость при различных температурных условиях с целью установления оптимальных условий, обеспечивающих максимальную селективность разделения газов. Были определены зависимости эффективности разделения бинарных газовых смесей от температуры, определена оптимальные температурные условия для удаления кислых газов из метан-содержащих газовых смесей.

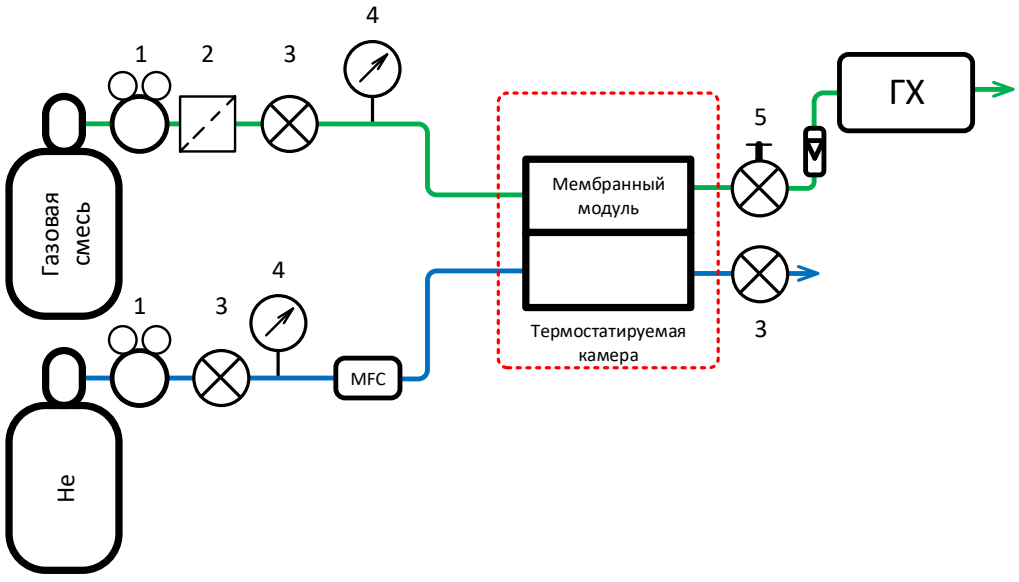



Рис. 1 – Экспериментальная установка для оценки эффективности абсорбционной первапорации. 1 – редуктор; 2 – фильтр; 3 – вентиль; 4 – манометр; 5 – вентиль тонкой регулировки

*Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках проекта № 18-38-00846 мол_а.*

**********

# ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ПОЛЗУЧЕСТЬ ИНТЕРМЕТАЛЛИДА $Nb_3Al$, СИНТЕЗИРОВАННОГО ГИДРИДНО-КАЛЬЦИЕВЫМ МЕТОДОМ

**Юдин С. Н.[1,2], Касимцев А. В.[1,2], Володько С. С.[1,2], Коротицкий А. В.[3]**

[1]*ООО «Метсинтез», Тула, Россия*

[2]*Тульский государственный университет, Тула, Россия*

[3]*Московский институт стали и сплавов, Москва, Россия*

*metsintez@yandex.ru*

HIGH-TEMPERATURE CREEP OF $Nb_3Al$ INTERMETALLIC COMPOUND SYNTHESIZED BY CALCIUM HYDRIDE REDUCTION

Anatoli Vladimirovich Kasimtsev, Sergey Nikolaevich Yudin, Sergey Sergeevich Volodko, Andrei Viktorovich Korotitsky

Intermetallide $Nb_3Al$ containing 5 wt. % of Nb(Al) was obtained by technology of calcium-hydride synthesis + pressing and vacuum sintering of powder. It is established that the material has a high creep resistance at temperatures above $0.5 \cdot T_m$ of $Nb_3Al$.

Соединение $Nb_3Al$ с кристаллической структурой типа A15 отличается высокой температурой плавления (2060 °C) и относительно низкой плотностью (7.29 г/см$^3$). Это позволяет рассматривать данный материал как основа нового поколения жаропрочных сплавов.

Для получения компактного интерметаллида $Nb_3Al$ использовали классический подход в порошковой металлургии, заключающийся в гидридно-кальциевом синтезе порошка с последующей его консолидацией методом прессования и вакуумного спекания. Основные физико-химические и технологические свойства гидридно-кальциевых порошков сплавов на основе $Nb_3Al$ детально описаны в работе [1]. При экспериментальном исследовании было установлено, что в ходе вакуумного спекания (остаточное давление газов в камере печи порядка 0.013 Па) развивается процесс испарения алюминия. Тогда для регулирования химического состава сплава и получения материала, содержащего основной фазы ($Nb_3Al$) около 100 % масс., использовали порошок с завышенной, относительно области гомогенности $Nb_3Al$, концентрацией алюминия.

Прессование порошка Nb-7.40 % масс. Al осуществляли методом холодного гидростатического прессования под давлением 200 МПа. Спекание проводили в электрической шахтной печи при температуре 1973 К под вакуумом 0.013 Па. В таблице 1 демонстрируются некоторые свойства полученного компактного материала.

Таблица 1 – Химический и фазовый составы, структура и пористость компактного $Nb_3Al$

| Химический состав, % масс. | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Nb | Al | O | N | C | H |
| основа | 5.77±0.33 | <0.45 | <0.04 | <0.08 | <0.005 |

| Фазовый состав | | | |
|---|---|---|---|
| Фаза | Тип решётки | Количество, % масс. | Период, нм |
| $Nb_3Al$ | A15 | 95 | 0.5192 |
| Nb(Al) | A2 | 5 | - |

| Структура | | |
|---|---|---|
| Микроструктура | Средний размер зерна $Nb_3Al$, мкм | Пористость, % |
| равноосные зёрна $Nb_3Al$ + выделения Nb(Al) + 2 % об. $Al_2O_3$ | 27±1 | <2 |

До спекания порошок содержал около 7.40 % масс. Al, после – концентрация алюминия падает до 5.77 % масс (таблица 1). При этой концентрации Al структура представлена двумя фазами: $Nb_3Al$ + около 5 % масс. твёрдого раствора Al в Nb. Твёрдый раствор располагался по границам зёрен $Nb_3Al$. Электронно-микроскопическими исследованиями также было обнаружено, что в металлической матрице присутствовали включения $Al_2O_3$ в количестве около 2 % об., равномерно распределенные по объёму материала, размером до 2 мкм.

На универсальном испытательном комплексе Gleeble System 3800, используя цилиндрические образцы Ø6 и $l$ = 9 мм, была определена ползучесть компактного интерметаллида $Nb_3Al$ (таблица 1) при температурах $T > 0.5 \cdot T_{пл}$ и интервале внешних напряжений 150 – 350 МПа. Схема напряжённого состояния – одноосное сжатие. Результаты экспериментов приведены на рисунке 1.

Как видно из рисунка 1, материал отличается довольно высоким сопротивлением ползучести. Так, при температуре 1533 К и напряжении 350 МПа разрабатываемый сплав характеризуется установившейся ползучестью на уровне $6.77 \cdot 10^{-5}$ с$^{-1}$.

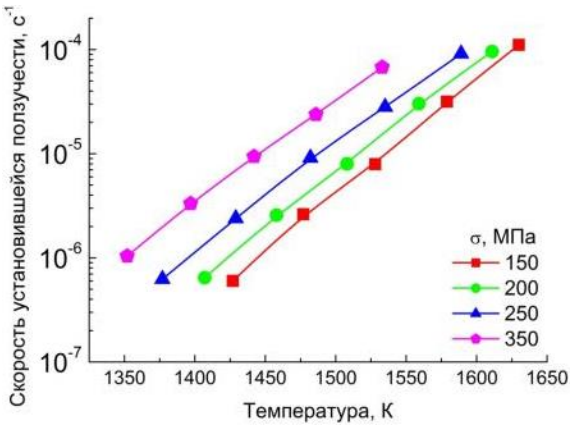



Рис. 1 – Влияние температуры и внешнего напряжения на скорость установившейся ползучести гидридно-кальциевого интерметаллида $Nb_3Al$

Для интервала 1373 – 1613 К и 150 – 350 МПа составлено уравнение ползучести вида:

$$\dot{e} = A \cdot \sigma^n \cdot \exp(-Q/R \cdot T), \quad (1)$$

где $\dot{e}$ – скорость установившейся ползучести, $с^{-1}$; $A$ – постоянная; $\sigma$ – внешнее напряжение, МПа; n – показатель степени при напряжении; $Q$ – энергия активации ползучести, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, Дж/моль·К; $T$ – температура, К.

Оптимизацию функции $\dot{e} = f(\sigma, T)$, заключающуюся в отыскании коэффициентов $A$, n и $Q$, проводили методом покоординатного спуска. В таблице 2 представлены определённые значения указанных коэффициентов.

Таблица 2 – Значения коэффициентов $A$, n и $Q$ в уравнении ползучести (1)

| $A$, $МПа^{-1} \cdot с^{-1}$ | n | $Q$, кДж/моль |
|---|---|---|
| $9.6 \cdot 10^5$ | 1.95 | 445 |

Предложенная модель (уравнение (1), таблица 2) адекватна экспериментальным данным, что подтверждается близостью коэффициента детерминации к 1 ($R^2 = 0.963$).

Согласно литературным данным [2], если n = 2, то пластическое деформирование при ползучести контролируется скольжением винтовых дислокаций. В нашем случае n близко к двум. Кажущуюся энергию активации ползучести (таблица 2) часто сравнивают с энергией активации гетеродиффузии интерметаллидов. В работе [3] указано, что величина энергии активации гетеродиффузии в $Nb_3Al$ равна 366 кДж/моль. Это позволяет утверждать, что помимо диффузионной природы высокотемпературной ползучести, действует ещё какой-то процесс, замедляющий её. Вероятно, это обусловлено упрочняющим действием дисперсных включений $Al_2O_3$.

Таким образом, показано, что разрабатываемая технология гидридно-кальциевого синтеза порошка Nb-Al + консолидация, позволяет получать материал с содержанием основной фазы $Nb_3Al$ не менее 95 % масс. Гидридно-кальциевый интерметаллид $Nb_3Al$ в спеченном состоянии демонстрирует довольно высокое сопротивление ползучести при температурах, превышающих 0.5 от его температуры плавления. Составлено уравнение ползучести $Nb_3Al$, которое в первом приближении помогло определить основной механизм пластической деформации, что открывает путь к дальнейшему улучшению жаропрочных свойств материала за счёт направленного воздействия на структуру или разработки системы легирования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Касимцев А.В., Юдин С.Н., Логачёва А.И., Свиридова Т.А. Свойства интерметаллида $Nb_3Al$, полученного гидридно-кальциевым методом // Неорганические материалы. 2015. Т. 51, №1. С. 49–56.

2. Kassner M.E., Pérez-Prado M.-T. Fundamentals of creep in metals and alloys. Elsevier: Butterworth-Heinemann, 2015. 272 p.

3. Ruiz-Aparicio J.G.L. and Ebrahimi F. Diffusivity in the Nb-A1 binary solid solution // Journal of Alloys and Compounds. 1993. Vol. 202. PP. 117–123.

**********

# ВЛИЯНИЕ ТЕРМО-ДЕФОРМАЦИОННОЙ ОБРАБОТКИ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРОШКОВЫХ СПЛАВОВ Ti-22Nb-6Ta, Ti-22Nb-6Zr

**Юдин С. Н.[1,2], Касимцев А. В.[1,2], Володько С. С.[1,2], Евстратов Е. В.[3]**

[1]*ООО «Метсинтез», Тула, Россия*

[2]*Тульский государственный университет, Тула, Россия*

[3]*Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, Москва, Россия*

*metsintez@yandex.ru*

INFLUENCE OF THERMO-DEFORMATION PROCESSING ON MECHANICAL PROPERTIES OF POWDER ALLOYS Ti-22Nb-6Ta, Ti-22Nb-6Zr

Anatoli Vladimirovich Kasimtsev, Sergey Nikolaevich Yudin, Sergey Sergeevich Volodko, Evgeny Viktorovich Evstratov

The influence of thermo-deformation treatment on the yield stress and the static modulus of elasticity of powder alloys Ti-22Nb-6Ta, Ti-22Nb-6Zr synthesized by the calcium-hydride method is determined. Depending on the processing Young's modulus varies from 57 to 87 and from 62 to 81 GPa for Ti-22Nb-6Ta and Ti-22Nb-6Zr respectively. It is shown that the structure of the alloys is represented by two isomorphic phases based on $\beta$-Ti with different lattice periods.

В настоящий момент сплавы систем Ti-Nb-Ta и Ti-Nb-Zr считаются перспективными материалами для медицинского применения благодаря хорошей био- и механической совместимостью с человеческим телом. В настоящей работе предприняли попытку оценить влияние термо-деформационной обработки на предел текучести и модуль нормальной упругости сплавов Ti-22Nb-6Ta, Ti-22Nb-6Zr, синтезированных гидридно-кальциевым методом.

В работе [1] описаны основные физико-химические и технологические свойства гидридно-кальциевых порошков Ti-22Nb-6Ta, Ti-22Nb-6Zr. Содержание газообразующих примесей (O, N, C) в порошках не превышало требований ГОСТ 19807 к титану и деформируемым титановым сплавам. Компактные образцы получали методом холодного гидростатического прессования с последующим вакуумным спеканием при температуре 1873 K. По данным гидростатического взвешивания и металлографического анализа пористость образцов Ti-22Nb-6Ta и Ti-22Nb-6Zr после спекания составляла 17 и 8 %, соответственно. Далее спечённые заготовки подвергли горячему изостатическому прессованию (ГИП) при температуре 1193 K под давлением аргона 150 МПа. В результате пористость уменьшилась до ~1 %. После этого осуществили ротационную ковку (РК) образцов при температуре 1173 K. Всего было проведено 9 – 10 проходов с накоплением деформации $e = 0.66 \div 0.68$ (начальный диаметр образцов сплава Ti-22Nb-6Ta 12.9 мм, сплава Ti-22Nb-6Zr – 12.0 мм). Температура последнего прохода была 873 K. После ротационной ковки некоторые образцы сплавов подвергли вакуумному отжигу при температуре 673 K. Механические свойства по схеме одноосного растяжения определяли на испытательной машине Zwick Z250. Скорость деформирования задавалась на уровне $10^{-3}$ $c^{-1}$. За результат принимали среднее из трёх последовательных испытаний. Цилиндрические образцы готовили в соответствии с ГОСТ 1497.

На рисунке 1 показаны результаты определения предела текучести и статического модуля Юнга порошковых сплавов Ti-22Nb-6Ta и Ti-22Nb-6Zr.

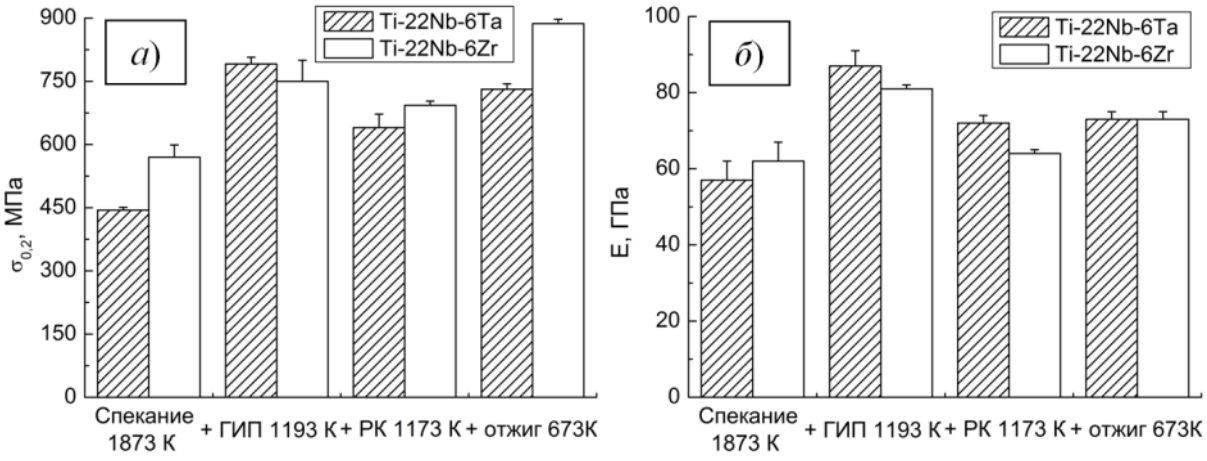



Рис. 1 – Влияние обработки на (*а*) предел текучести и (*б*) модуль Юнга порошковых сплавов Ti-22Nb-6Ta и Ti-22Nb-6Zr

Как видно из рисунка 1, термическая и деформационная обработки оказывают существенное влияние на механическое поведение материала. В спечённом состоянии, когда образцы имеют пористость, предел текучести и модуль Юнга характеризуются небольшими величинами. После ГИП в результате существенного уменьшения пористости возрастают $\sigma_{0,2}$ и E. Ротационная ковка способствует некоторому падению предела текучести и модуля Юнга. Помимо фактора пористости, на указанные механические свойства может оказывать влияние и происходящие изменения фазового состава (рисунок 2).

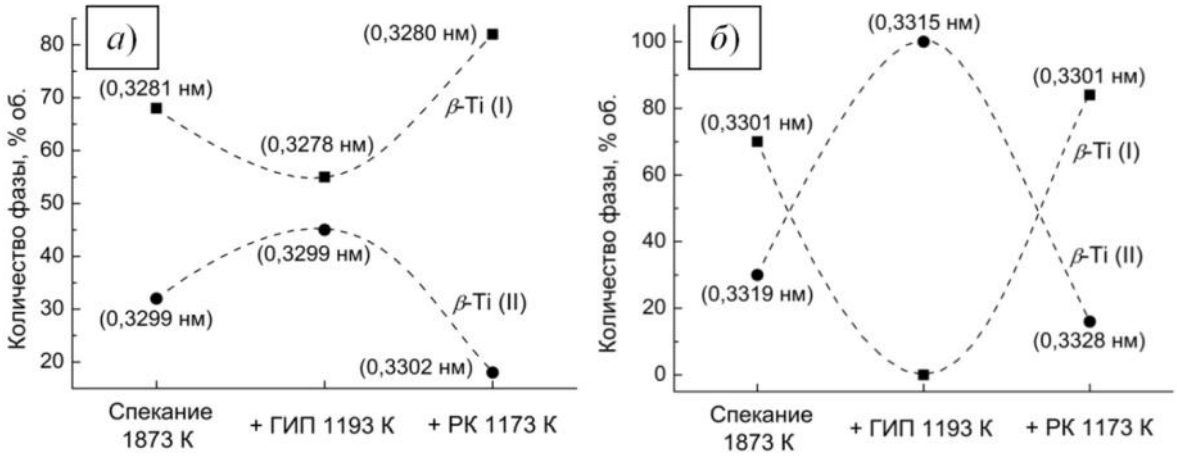



Рис. 2 – Фазовый состав компактных сплавов (*а*) Ti-22Nb-6Ta и (*б*) Ti-22Nb-6Z после различных обработок

Рентгенофазовым анализом (рисунок 2) компактных образцов установлено, что структура представлена двумя изоморфными фазами типа A2 на основе *β*-Ti с разными периодами решётки (*β*-Ti (I) – малый параметр, *β*-Ti (II) – больший параметр решётки). Данный эффект, возможно, связан с спинодальным распадом [2]. Очевидно, что изменение соотношения фаз с разным периодом решётки, а, следовательно, и с разной концентрацией легирующих элементов, будет приводить к изменению механического поведения порошковых сплавов Ti-22Nb-6Ta и Ti-22Nb-6Zr.

Увеличение предела текучести и статического модуля Юнга (рисунок 1) сплава Ti-22Nb-6Zr после отжига 673 К, вероятно, связано с выделением *ω*-фазы, что требует дополнительного исследования. В сплаве Ti-22Nb-6Ta после отжига заметного изменения механических свойств не произошло.

Таким образом, определены механические свойства ($\sigma_{0,2}$ и E) порошковых сплавов Ti-22Nb-6Ta и Ti-22Nb-6Zr, полученных гидридно-кальциевым методом, в состоянии после спекания, а также после различных термо-деформационных обработок (ГИП, ротационная ковка). Установлено, что в зависимости от исходного состояния формируется свой уровень упругих и прочностных свойств. Варьирование $\sigma_{0,2}$ и E в зависимости от обработки обусловлено, как изменением уровня остаточной пористости (спекание → ГИП), так и изменением фазового состава сплавов. Рентгенофазовый анализ показал, что компактные образцы состоят из двух изоморфных фаз на основе *β*-Ti с разными параметрами решётки, причём соотношение этих фаз меняется в зависимости от исходной обработки материала. Отжиг сплава Ti-22Nb-6Zr при температуре 673 К после ротационной ковки способствовал росту предела текучести и модуля Юнга. Это, возможно, связано с образованием *ω*-фазы, что является довольно частым явлением для титановых сплавов [3].

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №16-43-710688 р_а).*
*Работа выполнялась по государственному заданию № 007-00129-18-00.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Касимцев А.В., Шуйцев А.В., Юдин С.Н., Левинский Ю.В. и др. Гидридно-кальциевый синтез порошков сплавов на основе системы Ti-Nb // Металлы. 2017, №5. С. 52–63.
2. Koul M.K., Breedis J.F. Phase Transformations in Beta Isomorphous Titanium Alloys // Acta Metallurgica. 1970. Vol. 18. P. 579-588.
3. Федотов С.Г. Метастабильные фазы в сплавах титана, механизм и кинетика их образования // Исследования металлов в жидком и твёрдом состояниях. М.: Наука, 1964. С. 207–238.

**********

# ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА И ПОСЛЕДУЮЩЕЙ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКИ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

**Задорожный В.Ю.[1], Семенов Д.В.[1], Задорожный М.Ю.[1], Павлов М.Д.[1], Железный М.В.[1], Калошкин С.Д.[1]**

*[1]Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС",119049, Москва, Ленинский пр-т, 4, Россия*

*vuz@misis.ru*

DEPOSITION OF THE INTERMETALLIC COATINGS BY MECHANICAL ALLOYING AND SUBSIQUENT LASER TREATMENT

Получение защитных интерметаллических покрытий на различных ответственных деталях и инструментах является приоритетной и важной задачей для многих отраслей производства. Поэтому исследования в направлении получения покрытий со стабильным комплексом физико-механических и химических свойств наиболее актуальны и востребованы. Одним из новых методов нанесения покрытий на поверхности различных материалов является метод механохимического синтеза (МХС). Данный метод благодаря проведению процесса в твердофазном состоянии имеет существенно меньшие ограничения по парам основного и наносимого материалов. Также его отличает возможность проведения процесса при низкой температуре. В процессе нанесения покрытия одновременно происходит механическое разрушение сплошной оксидной пленки с образованием «свежей» поверхности подложки, что способствует химическому взаимодействию материалов покрытия и подложки и усилению их адгезионной связи.

В данной работе проведены экспериментальные исследования по нанесению Ti-Al, Ni-Al и Ni-Ti интерметаллических покрытий на подложки из доэвтектоидной стали (сталь 45), алюминия (Al), никеля (Ni) и титана (Ti) с помощью вибрационного активатора и последующей лазерной обработки (Рис. 1). Лазерная обработка заменила стандартный отжиг, т.к. подобный метод термической обработки не оказывает воздействия на всю деталь и структурные изменения происходят только в поверхностном слое. Это важно, если требуется сохранить свойства материала, из которого изготовлена обрабатываемая деталь.

В результате выполнения работы было показано, что лазерная обработка покрытий, нанесённых МХС, способствует образованию однородных интерметаллических соединений, уменьшению шероховатости поверхности, а также достижению требуемой микротвёрдости.

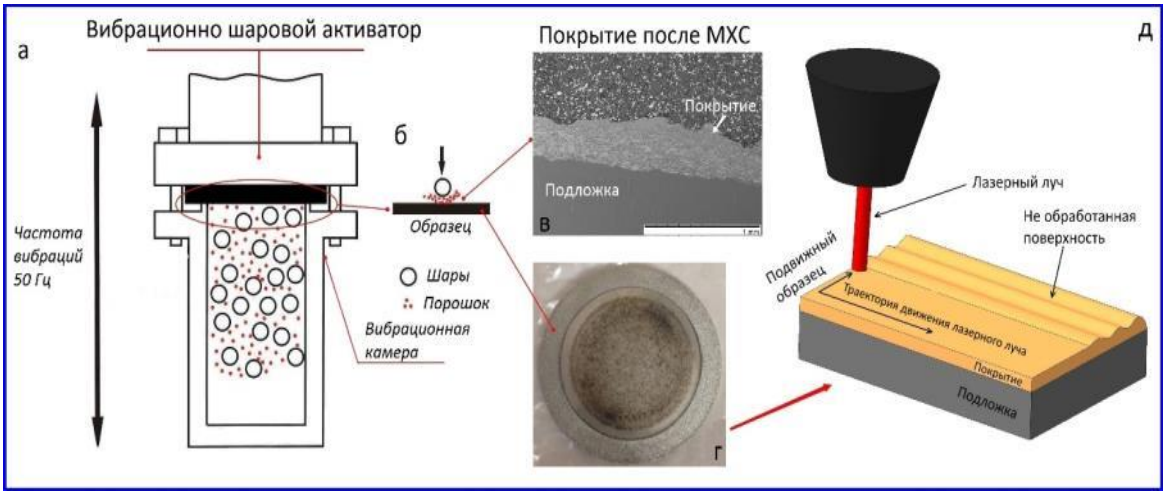



Рис. 1. Схема нанесения покрытия в вибрационном шаровом активаторе: механо-реактор шарового активатора (а), схема осаждения порошка на поверхности образцов (б), слоистая структура покрытия после МХС (в), общий вид сверху полученного образца с нанесенным покрытием (г), схематичное изображение процедуры лазерной обработки (д).

*Работа выполнена при поддержке гранта 11.1934.2017/ПЧ.*

**********

## СИНТЕЗ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ГИДРИДООБРАЗУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ И АНАЛИЗ ИХ ВОДОРОДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ

**Задорожный М.Ю.[1], Клямкин С.Н.[1,2], Бердоносова Е.А.[2], Базлов А.И.[1], Томилин И.А.[1], Железный М.В.[1], Щетинин И.В.[1], Калошкин С.Д.[1], Задорожный В.Ю.[1]**

*[1]Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС",119049, Москва, Ленинский пр-т, 4, Россия*

*[2]МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия*

vuz@misis.ru

SYNTHESIS OF MULTICOMPONENT ALLOYS BASED ON HYDRIDE-FORMING ELEMENTS, ANALYSIS OF THE HYDROGEN-SORPTION PROPERTIES

Разработка технически и экономически эффективных методов хранения и транспортировки водорода является одной из важнейших проблем в области водородной энергетики. Среди наиболее перспективных подходов к решению этой проблемы следует выделить применение гидридообразующих интерметаллических соединений и сплавов, способных обратимо реагировать с водородом. По сравнению с другими распространенными методами хранения водорода (баллоны со сжатым газом, криогенные системы) металлогидридные материалы обеспечивают большую компактность и безопасность, а также высокую чистоту водорода из-за исключительной селективности взаимодействия с водородсодержащими газовыми смесями.

В последнее время наиболее активно изучаются многокомпонентные (или так называемые «высокоэнтропийные») сплавы. Эти сплавы уже вызвали большой интерес у научного сообщества, в первую очередь, из-за уникальных физико-механических свойств. Они также могут значительно повысить водородную емкость и улучшить кинетику взаимодействия с водородом по сравнению с классическими интерметаллическими соединениями. Много вопросов, связанных с оптимизацией химического состава и соотношения компонентов, по-прежнему открыты. Поэтому работы, направленные на изучение свойств многокомпонентных сплавов, имеющих близкий к эквиатомному состав, представляют большой фундаментальный и прикладной интерес.

В настоящей работе методом электродуговой плавки были синтезированы многокомпонентные сплавы следующих составов: $Ti_{20}Zr_{20}V_{20}Nb_{20}Ta_{20}$, $Ti_{20}Zr_{20}V_{15}Nb_{15}Ta_{15}Hf_{15}$, $Ti_{25}Zr_{25}V_{15}Nb_{15}Ta_{20}$, $Ti_{16,7}Zr_{16,7}V_{16,6}Nb_{16,6}Ta_{16,7}Hf_{16,7}$, $Ti_{25}Zr_{25}V_{15}Nb_{15}Hf_{20}$, $Ti_{20}Zr_{20}V_{20}Nb_{20}Hf_{20}$. Фазовый состав, кристаллическая структура и термическая стабильность полученных сплавов изучены с применением сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа и дифференциальной сканирующей калориметрией. В настоящее время продолжается работа по исследованию процесса взаимодействия с водородом, проводится анализ образующихся гидридных фаз.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект № 17-73-20272.*

**********

## Nb-ДОПИРОВАННЫЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА

**Железнов В. В.*, Сушков Ю. В., Майоров В. Ю., Устинов А. Ю., Подгорбунский А. Б., Опра Д. П., Войт Е. И.**

*Институт химии ДВО РАН, 159, пр. 100-летия Владивостока, Владивосток, 690022, Россия*

*E-mail: zheleznov_sergey@mail.ru

$TiO_2$-BASED Nb-DOPED NANOSTRUCTURED MATERIALS

Темплатным золь-гель методом получены оксидные материалы на основе $TiO_2$ (анатаз), допированного катионами $Nb^{5+}$. Использовано два вида темплата: активированное углеродное волокно и силоксан-акрилатная эмульсия. Исследована морфология и структура образцов, охарактеризовано состояние их поверхности. Показано, что морфология и строение материала определяется, прежде всего, типом используемого темплата.

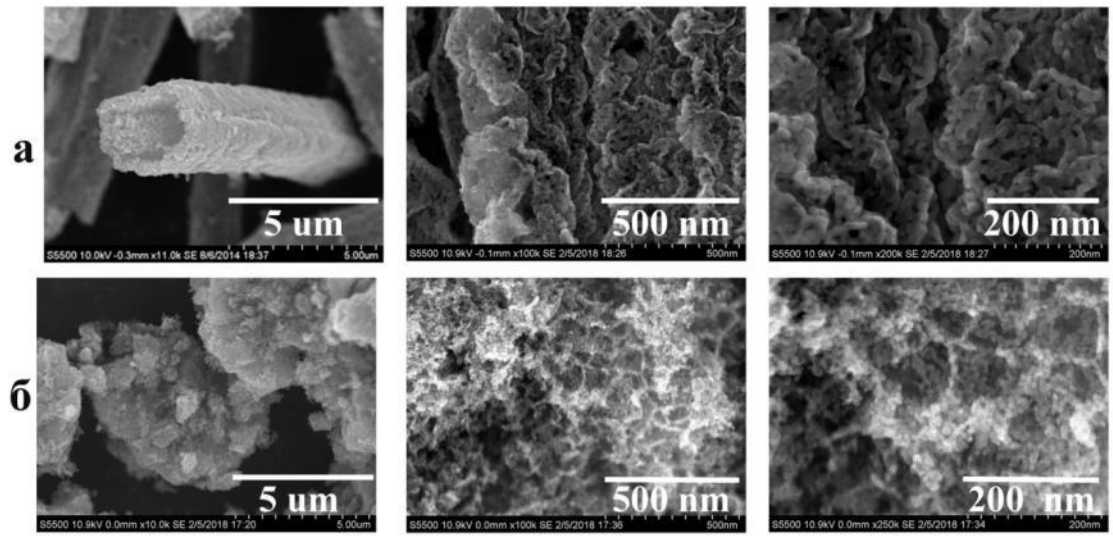



Рис. Микрофотографии СЭМ Nb-допированных образцов. а – Микротрубки, б – мезопористые материалы.

Установлено, что на углеродном темплате формируются микротрубки, состоящие из наночастиц. Показано, что при содержании Nb-допанта до 5 мас.% наночастицы имеют структуру анатаз, где катион допанта занимает позиции катиона $Ti^{4+}$. Повышение уровня допирования выше 5% приводит к расслоению фазового состава, деструкции микротрубок и увеличению размеров НЧ. При этом наблюдается сокращение удельной площади поверхности материала и объема пор, что связано с агломирацией частиц и заполнением пор аморфным компонентом с повышенным содержанием оксида допанта. Изучение методом электрохимической импедансной спектроскопии образца, допированного 5% Nb, показало, что введение ионов $Nb^{5+}$ в структуру $TiO_2$ приводит к увеличению электропроводности материала с $7.6 \cdot 10^{-13}$ См/см (недопированный образец) до $2.28 \cdot 10^{-7}$ См/см. Повышенная проводимость расширяет возможности потенциального использования образцов как анодного материала для Li-ионных аккумуляторов высокой мощности.

При использовании силоксан-акрилатной эмульсии в качестве темплата формируются высокодиспесные порошки с мезопористой структурой, которые состоят из негомогенных по содержанию наночастиц со строением «ядро-оболочка». Ядро НЧ имеет структуру анатаз, а оболочка имеет повышенное содержание оксида допанта. По мере повышения уровня легирования обогащенная Nb-допантом фаза выдавливается на поверхность НЧ и в межкристаллитное пространство.

Электрофизические исследования выполнены при поддержке Российского научного фонда (грант No. 14-33-00009).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

*1.* Cantor B., Chang I.T.H., Knight P., at all. Microstructural Development in Equiatomic Multicomponent Alloys // Mater. Sci. Eng. A. 2004. V. 375–377 P. 213–218.

*2.* Yeh J.W., Chen S.K., Gan J.Y., at all. Nanostructured High"EntropyAlloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes// Adv. Eng. Mater.2004. V. 6. P. 299–303.

*3.* Yeh J.,W., Chen Y. L., Lin S.J., at all. High Entropy Alloys – A New Era of Exploitation // Mater. Sci. Forum. 2007. V. 560. P. 1–9.

*4.* El-Eskandarany M. S., Zhang W., Inoue A. J. of Alloys and Compounds 2003. V. 350. P. 232–245

[1]. Valiev R.Z., Gunderov D.V., Pushin V.G. J. of Metastable and Nanocryst. Materials. 2004. V. 24-25. P. 7-12.

Dolgin B.P., Vanek M.A., McGory T. and Ham D.J. J. of Non-Crystalline Solids 1986. V. 87. P.281-289

**********

# СЕКЦИЯ 4
# ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ И ОБРАБОТКИ ДАВЛЕНИЕМ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

**********

**********

# ФОРМИРОВАНИЕ РАДИУСОВ ЗАКРУГЛЕНИЯ ВО ВНЕКОНТАКТНОЙ ЗОНЕ ПРИ ПРОФИЛИРОВАНИИ ТРУБЫ

**Акопян К. Э., Юсупов В. С., Карелин Р. Д., Просвирнин В. В.**
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, г. Москва
*kaakopyan@yandex.ru*

THE FORMATION RADII OF CURVATURE IN THE NON-CONTACT AREA WHEN PROFILING PIPES

Количество производимых профильных труб все время увеличивается [1], повышаются требования к ним по геометрии. Нас интересуют профильные трубы квадратного сечения (рис. 1), которые возможно получить множеством способов на различных агрегатах [2-5].

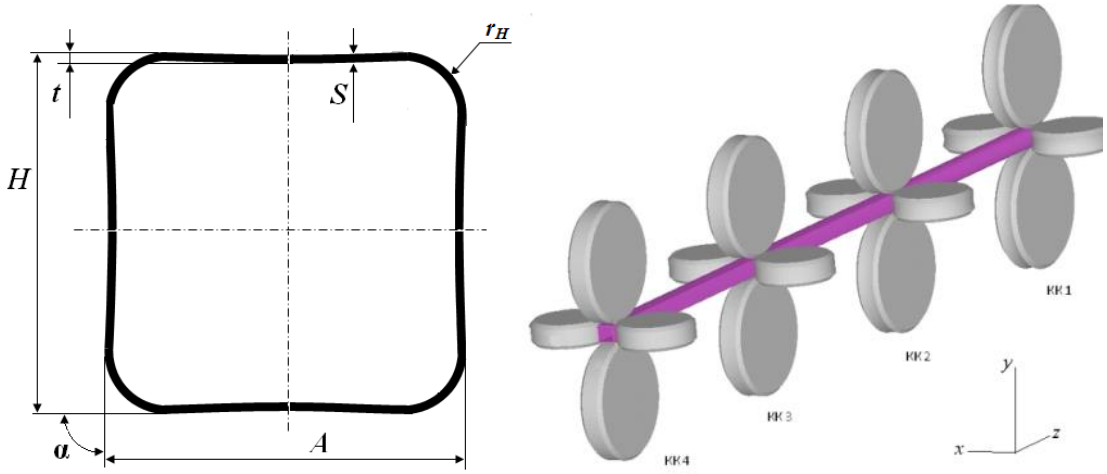



Рис. 1 - Поперечное сечение прямоугольной профильной трубы: $H$ – высота профиля; $A$ - ширина профиля; $S$ – толщина стенки; $r_H$ - наружный радиус закругления; $\alpha$ - угол между гранями профиля; $t$ - выпуклость/вогнутость профиля

Наибольшее количество таких труб производится путем профилирования круглой трубы в линии трубоэлектросварочных агрегатов (ТЭСА), в профилирующих клетях в конце стана.

При производстве прямоугольных труб величина радиуса закругления устанавливается стандартами[6-12], а между тем ее формирование непосредственно не связано с инструментом, не может быть задано инструментом, а является результатом выбора параметров калибра и исходной заготовки. Нами была поставлена задача исследовать, как этот процесс формирования радиуса закругления происходит в разных диапазонах и как им управлять, формировать этот радиус. Мы выбрали формирование в четырехвалковых калибрах. Для упрощения работы и экономии времени и средств часть экспериментов проводились виртуально, с помощью математического моделирования непрерывного профилирования одновременно в четырех калибрах (рисунок 1) [13]. Исходные данные для расчета по модели включают в себя геометрию инструмента и заготовки, механические и теплофизические свойства материала и параметры процесса (начальную температуру, скорость прокатки, условия трения). Поскольку горизонтальные валки в калибре приводные, на них задавали постоянную угловую скорость, соответствующую выбранному значению.

В результате серий физических и математических экспериментов была выведена следующая формула для определения диаметра исходной заготовки, включающая наружный радиус закругления профиля и толщину стенки трубы:

$$D_{исх.заг.} = (1-k_n)S + k_n(1{,}274A - 0{,}548r_H),$$

где:
$$\left.\begin{array}{lll} k_n = 1{,}031 & \text{при} & r_H = 2S \\ k_n = 1{,}035 & \text{при} & r_H = 2{,}5S \\ k_n = 1{,}037 & \text{при} & r_H = 3S \end{array}\right\}$$

Результаты расчета диаметра исходной заготовки показывают, что для обеспечения заданной геометрии профиля (радиусы закругления), по мере увеличения толщины стенки диаметр трубной заготовки необходимо уменьшать.

Наибольшая деформация наблюдается в углах профиля, причем она значительно зависит от радиуса закругления и толщины стенки.

Наряду с показателями деформаций интенсивность деформаций в углах профиля, как в наиболее нагруженных элементах сгиба, может выступать в качестве критерия при анализе режима деформации.

Проведен анализ режима деформаций по различным деформационным критериям, показавший, что с увеличением толщины стенки и уменьшением диаметра исходной заготовки загрузка первой клети существенно уменьшается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Александров, Н.А. Рынок профильных труб / Металлы и цены. – [электронный ресурс], URL : http://metal4u.ru/articles/by_id/182 (дата обращения 02.03.2012).
2. Данченко, В.Н. Технология трубного производства / В.Н. Данченко, А.П. Коликов, Б.А. Романцев, С.В. Самусев. – М. : Интермет инжиниринг, 2002. 638 с.
3. Самусев, С.В. Совершенствование технологии и оборудования для производства сварных труб и профилей / С.В. Самусев, В.В. Больда, А.В. Люскин // Прогрессивные технологии пластической деформации : сб. докладов МИСиС. – М. : МИСиС, 2009.
4. Романцев, Б.А. Обработка металлов давлением / Б.А. Романцев, А.В. Гончарук, Н.М. Вавилкин, С.В. Самусев. – М. : МИСиС, 2008. 961 с.
5. Самусев, С.В. Теория, технология и оборудование для производства прямошовных сварных труб большого диаметра в линии ТЭСА : учебное пособие / С.В. Самусев, А.Н. Фортунатов, Н.В. Овчарова. - Выкса. : Выксунский филиал НИТУ «МИСиС», 2010. 128с.
6. ГОСТ 30245-2003. Профили стальные гнутые замкнутые сварные квадратные и прямоугольные для строительных конструкций. Технические условия. – Взамен ГОСТ 30245-94 ; введ. 01.10.2003. – М. : Изд-во стандартов, 2003. 19 с.
7. ГОСТ 25577-83. Профили стальные гнутые замкнутые сварные квадратные и прямоугольные. Технические условия. – Введ. 01.01.1984. – М. : Изд-во стандартов, 1984. 5с.
8. ГОСТ 8645-68. Трубы стальные прямоугольные. Сортамент. – Взамен ГОСТ 8645-57 ; введ. 01.01.1969. – М. : Изд-во стандартов, 2004. 10 с.
9. ГОСТ 13663-86. Трубы стальные профильные. Технические требования. – Взамен ГОСТ 13663-68 ; введ. 01.01.1988. - М. : Изд-во стандартов, 1988. 5с.
10. ГОСТ 8639-82. Трубы стальные квадратные. Сортамент. – Взамен ГОСТ 8639-68 ; введ. 01.01.1983. - М. : Изд-во стандартов, 1982. 7с.
11. 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.
12. EN 10219. Профили конструкционные полые сварные холоднодеформированные из нелегированных и мелкозернистых сталей. – [Б.Н. – б.и.], 2006. 36 с.
13. Акопян, К.Э. Математическое моделирование профилирования круглой сварной стальной трубы в квадратный профиль в четырехвалковых калибрах / К.Э. Акопян, А.В. Колобов, М.С. Селезнев, В.С. Трусов, Е.С. Федотов, В.С. Юсупов, Д.А. Родичев // Металлы. 2012. № 3. С. 25-30.

**********

## ГОРЯЧАЯ РОТАЦИОННАЯ КОВКА КАК ОДИН ИЗ ЭТАПОВ ПОЛУЧЕНИЯ ДЛИНОМЕРНЫХ ЗАГОТОВОК ИЗ СПЛАВОВ С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ НА ОСНОВЕ НИКЕЛИДА ТИТАНА

**Андреев В.А.[1, 2], Юсупов В. С.[1], Перкас М. М.,[1] Карелин Р.Д.[1]**
*[1]Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН*
*[2]Промышленный центр МАТЭК-СПФ*
andreev.icmateks@gmail.com

HOT ROTARY FORGING AS ONE OF THE STAGES OF OBTAINING OF LONG WORKPIECES FROM ALLOYS WITH SHAPE MEMORY BASED ON TITANIUM NICKELIDE

В связи ростом спроса на изделия из сплавов с эффектом памяти формы (ЭПФ), в частности, никелида титана, в конце XX века в ряде развитых стран начали разрабатываться технологические процессы их получения. Основные этапы таких процессов представляют собой: выплавку (чаще всего вакуумно-ндукционным методом) с использованием шихты технической чистоты, горячую деформацию слитков в сортовые, в том числе с использованием станов поперечно-винтовой прокатки (ПВП), или листовые заготовки, и холодную, а иногда и тёплую, деформацию на требуемый размер, в частности, методами волочения или прокатки на многовалковых листовых станах [1,2].

В зависимости от требуемых функциональных свойств готовых изделий заготовка может содержать 54,6-57,0 вес.%.Ni и ряд легирующих элементов. Известно, что функциональные свойства сплавов на основе никелида титана в значительной степени являются структурно зависимыми. Причем сплавы, с повышенным содержанием никеля и некоторых легирующих элементов, обладают высоким сопротивлением деформации и пониженной пластичностью [3]. Такие материалы, относятся к труднодеформируемым и требуют особого подхода на этапах как горячей, так и холодной пластической деформации и термической обработки.

В работе представлена реализация этапа получения длинномерных прутков диаметром 2-12 мм методом горячей *ротационной ковки* (РК), осуществлённая на предприятии «Промышленный центр МАТЭК-СПФ» [4-6]. В процессе научных исследований использовалось экспериментальное оборудование ИМЕТ РАН.

Прутки диаметром 2-6 мм в основном служат в качестве промежуточной заготовки для более тонких полуфабрикатов, получаемых методами волочения, однако, могут также использоваться и как конечный продукт для изготовления рабочих элементов.

Преимуществами РК, обусловившими её включение в технологию получения полуфабрикатов и изделий из сплавов на основе никелида титана всех составов являются:

- осуществление деформации в условиях, близких к всестороннему сжатию;
- высокая дробность деформации;
- невысокие единичные усилия;
- высокое качество поверхности
- глубокая проработка структуры;
- равномерность свойств по длине и радиусу.

Исходной заготовкой в представляемой технологии является горячекатаный пруток диаметром 20 мм, полученный на станах ПВП из заготовки диаметром 90 мм, выплавленной вакуумно-индукционным методом.

Для получения прутка диаметром 10-12 мм из заготовки диаметром 20 мм используется ротационно-ковочная машина РКМ1(В2129.01) модернизированная специалистами «Промышленного центра МАТЭК-СПФ». Модернизации подвергся ковочный узел и инструмент (бойки), что позволило уменьшить диаметр получаемой заготовки с 7 мм до 5 мм. (Таблица 1).

Нагрев заготовки производится в трубчатой печи ПТС-2000-60-1200, разработанной по техническому заданию «Промышленный центр МАТЭК-СПФ» и предназначенной для нагрева длинномерных изделий типа пруток. Температура в печи 700-950°С. Заготовки малых диаметров и большей длины успевали прогреваться в процессе перемещения в печи.

Таблица 1. Основные технические данные РКМ1 (В2129.01 модернизированная)

| № п/п | Наименование параметров | Размерность | Значение |
|---|---|---|---|
| 1 | Номинальное усилие | кН | 800 |
| 2 | Величина хода бойков | мм | 4 |
| 3 | Частота вращения шпинделя | мин$^{-1}$ | 220 |
| 4 | Количество бойков | шт. | 2 |
| 5 | Частота хода бойков | мин$^{-1}$ | 1760 |
| 6 | Наибольший диаметр обрабатываемой заготовки | мм | 20 |
| 7 | Наименьший диаметр готового прутка | мм | 5 |
| 8 | Точность получаемой поковки | мм | +/- 0,2 |

Обжатие за проход составляет не более 15-20%. Между проходами осуществляется промежуточный нагрев заготовки. Существует проблема измерения температуры заготовки в ковочном узле и перед ним. В настоящее время приходится в основном ориентироваться на температуру в печи, что не всегда отражает фактические условия деформации. Для сплавов с

памятью формы на основе никелида титана перепад в 30-50°С может иметь серьёзное значение для формирования функциональных свойств в готовом изделии.

Проведенные исследования и накопленный опыт эксплуатации РКМ создали предпосылки для разработки и внедрения в конструкцию данных машин новых технические решений, расширяющих спектр доступных технологических цепочек, что позволило получать полуфабрикаты из никелида титана с другими функциональными свойствами. К таким решениям относятся и изменение некоторых технических данных машин (частота вращения шпинделя, механизация подачи больших диаметров заготовок, скорость продольной подачи), а также изменение геометрии бойков для получения специальных свойств материалов. Проведённая модернизация РКМ не потребовала значительных капитальных затрат и на практике доказала свою эффективность.

Горячая ротационная ковка позволяет получать полуфабрикаты из никелида титана диаметром 2-6 мм с высоким качеством поверхности. Приведенные технологические режимы ротационной ковки никелида титана легли в основу действующих технических условий Промышленного центра МАТЭК-СПФ.

*Работа выполнялась по государственному заданию № 007-00129-18-00*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. *Ооцука К., Симидзу К., Судзуки Ю.* Сплавы с эффектом памяти формы: Пер. с японск. М.: Металлургия, 1990. 260 с.

2. *Андреев В.А.* Актуальные вопросы производства полуфабрикатов (прутков, проволоки) из литого никелида титана для медицины // Актуальные вопросы имплантологии и остеосинтеза: Сб. науч. трудов. Новокузнецк – Санкт-Петербург 2001 г. С.27-28.

3. *Радюченко Ю.С.* Ротационное обжатие / Москва, 1972, С. 5-15.

4. Патент № 2162900 от 20.07.2000 / Андреев В.А. и др. Способ получения прутков и способ получения проволоки из сплавов системы никель-титан с эффектом памяти формы и способ получения этих сплавов. Опубл. 10.02.2001. Бюл. №4.

5. Патент на изобретение № 2536614 от 09.04.2013 / Андреев В.А. Способ получения прутков и способ получения тонкой проволоки из сплава системы никель-титан с эффектом памяти формы. Опубл. 27.12.2014. Бюл. №36

6. Перспективные материалы и технологии: монография. В 2-х т. Т.1 / Андреев, В.А. В.А.Андреев, В.С.Юсупов, М.М.Перкас, Н.В.Якушевич; под редакцией В.В.Клубовича. – Витебск: УО «ВГТУ», 2017. – 467 с.

**********

## ПОВЫШЕНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НИЗКОЛЕГИРОВАННОЙ БРОНЗЫ СИСТЕМЫ CU-CR МЕТОДОМ РОТАЦИОННОГО ОБЖАТИЯ

**Асфандияров Р. Н.[1,2]*, Рааб Г. И.[1], Аксенов Д. А.[1,2]**

[1]*Уфимский государственный авиационный технический университет*
*Россия, Республика Башкортостан, Россия*
[2]*Институт физики молекул и кристаллов Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, Уфа, Россия*
*a.r.n@list.ru*

## ENHANCEMENT OF THE PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES OF A LOW-ALLOYED BRONZE OF THE CU-CR SYSTEM BY ROTARY SWAGING

R. N. Asfandiyarov[1,2], G. I. Raab[1], D. A. Aksenov[1,2]

High-speed railway transport is a comfortable, safe, fast means of passenger transportation. In the modern way of life and business, the development of this type of transport is a very relevant task.

However, with increasing speed of motion, the loads on the overhead contact systems of high-speed railway lines increases. Thus, a need emerges to produce the required set of performance properties in contact wires. Therefore, it is necessary to develop methods for the production of such wires. Solving this task will enable increasing the overall reliability of railways, increasing the lifetime of overhead contact systems, reducing the service interval and material expenses related to maintenance; it will provide an opportunity to increase the quantity of high-speed railway lines, and to increase the acrrying and traffic capacity.

The known «conventional» methods for the production of contact wires (rolling and drawing) have some drawbacks and do not always enable producing the required level of performance properties. The quasi-monotonic character of deformation under large elongation ratios leads to a high anisotropy of properties and a critical decline in ductility in the longitudinal direction. A great fractionality of deformation induces a large energy expenditure, metal expenditure and effort. In this paper, the method of rotary swaging was studied as an alternative process.

It was demonstrated in a number of papers that the degree of strain monotony has a great effect on the efficiency of the formation of the ultrafine-grained state in metals.

In this work, we performed the thermomechanical treatment of a low-alloyed bronze of the Cu-Cr system, having a good combination of the physico-mechanical and performance properties. The deformation processing was realized by two methods – rotary swaging and rolling. Afterwards, heat treatment (aging) was conducted. For the rotary swaging, we used special-shaped anvils leading to an increase in the non-monotony of strain. In addition, we studied the combined treatment, including rotary swaging, drawing and heat treatment. We performed tensile mechanical tests, structural analysis by scanning electron microscopy, analysis of electrical conductivity. As a result, we have demonstrated that under an equal elongation ratio (~1.2), the transverse size of structural fragments in the longitudinal section after rotary forging is much smaller than in the case of rolling. The material after rotary forging has a higher technological plasticity than that after rolling – 23% and 15%, respectively. We have also established that the combined treatment by rotary forging and subsequent drawing to a total strain of e~3, in combination with aging, enables increasing the strength of the low-alloyed Cu-Cr bronze up to 610 MPa.

Высокоскоростной железнодорожный транспорт - это комфортный, безопасный, быстрый способ передвижения пассажиров. В условиях современного образа жизни и бизнеса развитие данного вида транспорта является весьма актуальной задачей.

Но, с увеличением скорости движения, увеличиваются и нагрузки на контактные сети высокоскоростных железнодорожных магистралей [1]. Таким образом, возникает необходимость формирования требуемого комплекса эксплуатационных характеристик контактных проводов. Соответственно, необходимо развитие методов производства для получения данных проводов. Решение данной задачи обеспечит повышение общей надежности путей сообщения, позволит повысить долговечность контактных сетей, сократит межсервисный интервал и материальные расходы на обслуживание, обеспечит возможность увеличения количества высокоскоростных железнодорожных магистралей, даст возможность увеличения пропускной и провозной способности.

Известные «традиционные» методы получения контактных проводов – прокатка и волочение обладают некоторыми недостатками и не всегда позволяют достигать необходимого уровня эксплуатационных свойств. При этом квазимонотонный характер деформации при больших коэффициентах вытяжки приводит к высокой анизотропии свойств и критическому снижению пластичности в продольном направлении. Большая дробность деформации влечет за собой и большие энерго-, металло- и трудозатраты. В данной работе, в качестве альтернативного процесса исследован метод ротационного обжатия.

В ряде работ показано, что степень немонотонности деформации оказывает большое влияние на эффективность формирования ультрамелкозернистого состояния в металлах [2].

В ходе работы проведена термомеханическая обработка низколегированной бронзы системы Cu-Cr, обладающей хорошим сочетанием физико-механических и эксплуатационных свойств [3]. Деформационная обработка производилась двумя методами - ротационным обжатием и прокаткой. Далее была проведена термообработка – старение. Для ротационного обжатия использовались бойки специальной формы, приводящие к увеличению немонотонности деформации [4]. Так же были проведены исследования комбинированной обработки, включающей ротационное обжатие, волочение и термообработку. Проведены механические испытания на растяжение, структурный анализ методом растровой электронной микроскопии, анализ электропроводимости. В результате показано, что при равном коэффициенте вытяжки (~1,2) поперечный размер структурных фрагментов в продольном сечении после ротационной ковки значительно меньше, чем при прокатке. При этом материал после ротационной ковки обладает большей технологической пластичностью, чем после прокатки, 23% и 15% соответственно. А так же установлено, что комбинированная обработка ротационной ковкой и последующим волочением до суммарной степени деформации e~3, в сочетании со старением позволяет повысить прочность низколегированной бронзы системы Cu-Cr до 610 МПа.

*Данные исследования были выполнены при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках соглашения о субсидии №14.586.21.0025 (уникальный*

*идентификатор проекта RFMEFI58616X0025).*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. *Гершман И. С., Миронос Н. В.* // Вестник ВНИИЖТ. 2011. №3. С. 13.
2. *Жеребцов С.В.* Структурные изменения в ходе большой пластической деформации и развитие методов получения ультрамелкозернистой структуры в полуфабрикатах из сплавов на основе титана: Автореф. дис. д-ра тех. наук. Екатеринбург: ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», 2013. – 43с.
3. *Осинцев О.Е., Федоров В.Н.* Медь и медные сплавы. Отечественные и зарубежные марки. М.: Машиностроение, 2004. – 336с.
4. *Asfandiyarov R., Raab G., Aksenov D.* // Solid State Phenom. (в печати). 2018.
5. *Утяшев Ф.З.* Современные методы интенсивной пластической деформации. Уфа: УГАТУ, 2008. – 313с.
6. *Валиев Р.З., Александров И.В.* Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. М.: Пегас, 2000. – 272с.
7. *Тюрин В.А.* Ковка на радиально-обжимных машинах, под общ. ред. В.А. Тюрина. М.: Машиностроение, 1990. – 256 с.

**********

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ КРУПНОГАБАРИТНЫХ НЕРАСХОДУЕМЫХ АНОДОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОЛИЗА АЛЮМИНИЯ НА ОСНОВЕ ЧИСТОЙ MAX-ФАЗЫ СОСТАВА TI-AL-C

**Аверичев О. А. [1], Аверичева И. Р.[2]**

*[1]Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук, Черноголовка, Россия*

*[2]Всероссийский институт научной и технической информации Российской академии наук, Москва, Россия*

olegaverichev@gmail.com

PRODUCING OF LARGE-SCALE NON-CONSUMED ANODES FOR ELECTROWINNING OF ALUMINUM BASED ON PURE MAX-PHASE TI-AL-C

Compounds based on MAX-phases are taking intermediate position among metals and ceramic materials. The main goal of this study is to examine technological parameters of SHS-extrusion, which allows us to improve microstructure's quality of long steel rods based on Ti – Al – C MAX-phase and maximize their length. Because of this study, we obtained long steel rods, as well as experimental dependences of the rod's length, surface's homogeneity and continuity on the technological parameters of SHS-extrusion.

MAX-фазы как тройные системы представляют собой перспективный материал с точки зрения набора физико-химических и механических свойств. Обладая высокой электро- и теплопроводностью, они совмещают при этом низкий удельный вес и превосходную жаростойкость. В частности, изделия на основе таких тройных систем могут быть использованы при процессах электролиза в целях восстановления металлов из их оксидов. Однако, для осуществления возможности использования таких материалов в производстве недостаточно их получения – необходимо иметь технологию формования готовых изделий.

В представленной работе показана принципиальная возможность получения компактных цилиндрических изделий на основе MAX-фазы системы Ti-Al-C методом СВС-экструзии. В частности, проведена серия экспериментов по экструдированию длинномерных образцов длиной более 100 мм и диаметром 8 и 10 мм через формующую матрицу соответствующего сечения. Для осуществления возможности получения таких габаритных характеристик была разработана и изготовлена соответствующая прессовая оснастка. Основным методом, используемым в данной работе, является СВС-экструзия, позволяющая за короткий промежуток времени (десятки секунд) формовать готовые изделия заданной формы из порошковых материалов заданного состава.

Для оценки возможности формования изделий на основе данного материала композиция на основе системы титан-алюминий-углерод различных стехиометрических составов была изучена с точки зрения формуемости синтезированного продукта. Для этой цели был использован метод свободного СВС-сжатия. На основании полученных отпечатков определены интервалы оптимальных времен задержки между окончанием синтеза и началом приложения давления при СВС-экструзии.

Данные результаты были использованы для установления одного из важнейших технологических параметров процесса СВС-экструзии – времени задержки.

Результаты измерения характеристик горения, таких как скорость и температура горения исходных шихтовых заготовок, представляют интерес с точки зрения определения наиболее экзотермичной смеси. Согласно зарегистрированным значениям максимальных температур в волне фронта горения, наибольшей экзотермичностью обладает система 3Ti-1Al-2C (~ 2050 ºС), с последующим ее понижением по мере уменьшения доли титана. На основании проведенной серии сделан вывод о преобладающей роли реакции взаимодействия титана и углерода, которые вносят наибольший вклад в теплоту реакции при СВС. Также были рассчитаны характеристики скоростей горения. Процесс СВС-экструзии происходит в закрытой пресс-форме, и оценка скоростей горения шихтовых заготовок является крайне важным параметром успешного экструдирования материала.

При помощи математической модели рассчитаны и опробованы подходы для получения гомогенных по составу и бездефектных по длине образцов заданного размера. Также, 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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Новиков А.С., Пайкин А.Г., Шулов В.А. Получение, свойства и перспективы применения MAX-материалов на основе титана // Упрочняющие технологии и покрытия. 2006. № 11. С.24-34.

2. Бажин П.М. СВС-экструзия материалов на основе MAX-фазы Ti-Al-C / Бажин П.М., Столин А.М. // Доклады академии наук, 2011, том 439, № 5, С. 630-632.

3. 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), 43-51.

4. Stolin A.M., Stel'makh L.S. Mathematical Modeling of SHS compaction / Extrusion: An Autoreview // J. SHS. 2008. vol. 13(1). P. 53.

5. Столин А.М., Бажин П.М., Аверичев О.А., Алымов М.И., Гусев А.О., Симаков Д.А Электродные материалы на основе MAX-фазы Ti-Al-C // Неорганические материалы. – 2016. – Т.52. №10. – С. 1069-1072.

**********

## ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ ИЗ ПОРОШКОВ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ СВС В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СДВИГОВОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ

**Бажин П. М., Столин А. М.**

*Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук*

bazhin@ism.ac.ru

## PRODUCTION OF COMPOSITE MATERIALS AND FABRICATION FROM POWDERS OF HIGH-MELTING COMPOUND BY SHS METHOD IN THE CONDITIONS OF HIGH-TEMPERATURE SHEAR DEFORMATION

*Bazhin P.M., Stolin A.M.*

This report provides a brief overview of the results showing the possibility of using shear high-temperature deformation processes in SHS in both: "synthetic" direction that related with the production of powders and their inorganic compounds (SHS-grinding), and in the obtaining of semi-finished or final products (SHS-extrusion, free SHS-compression). The above methods are used to obtain long-length cylindrical rods, plates and layered composite materials of various geometries, powder materials of cermet, intermetallic materials, borides, carbides, oxides, materials based on the MAX phase of the Ti-Al-C system, etc. The regularities of the formation of the chemical, phase compositions, and microstructure of the materials are studied. The influence of technological parameters of the processes on all stages of product formation, as well as the effect of the chemical and fractional composition of structural components on the characteristics of the obtained materials is explored.

До недавнего времени, пока продуктами СВС были различные порошкообразные материалы, предназначенные для дальнейшей обработки методами порошковой металлургии, достигнутый уровень физико-химического и кинетического понимания сущности СВС представлялся достаточным. Важный вопрос развития технологии СВС состоит в изучении возможности прямого получения изделий необходимой формы, размеров и заданными физико-механическими свойствами из порошков тугоплавких неорганических соединений в одну технологическую стадию.

В настоящем докладе представлен краткий обзор результатов, показывающий возможность использования процессов сдвигового высокотемпературного деформирования в СВС как в «синтетическом» направлении, связанном с получением порошков и их неорганических соединений (СВС-измельчение), так и в направлении получения после СВС полуфабрикатов или готовых изделий (СВС-экструзия, свободное СВС-сжатие). Предлагаемые методы являются наукоемкими и открывают принципиально новый подход в организации технологического процесса получения крупногабаритных изделий из хрупких и трудно деформируемых порошков тугоплавких неорганических соединений. Указанными методами получены длинномерные цилиндрические стержни, плиты и слоистые композиционные материалы различной геометрии, порошковые материалы из металлокерамических, интерметаллидных материалов, боридов, карбидов, оксидов, материалов на основе МАХ-фазы системы Ti-Al-C и др. В условиях этих процессов проявляется малоизученное свойство порошков тугоплавких неорганических соединений - способность к пластическому деформированию в области высоких температур (более 1000°С) и при сравнительно невысоких давлениях (менее 100 МПа). Для СВС-материалов такая деформация может осуществляться лишь в характерном температурном диапазоне от температуры горения до температуры живучести, выше которой материал обладает еще способностью к пластическому деформированию, а ниже затвердевает и теряет свои пластические свойства. Целенаправленные фундаментальные и прикладные исследования в этой области потребовали решения ряда общих вопросов и ключевых моментов. Они связаны с исследованиями процесса синтеза материалов в реальных физических и химических условиях, изучением технологических особенностей процесса формования изделий в зависимости от технологических параметров и свойств материала, исследованиями материаловедческого характера, а также разработки специального экспериментального оборудования и методики проведения экспериментов.

В работе изучены закономерности формирования химического, фазового составов и микроструктуры получаемых материалов, влияние технологических параметров СВС-экструзии и СВС-сжатия на все стадии формирования изделия, а также влияние химического и фракционного состава структурных составляющих на физико-механические характеристики полученных материалов. Сущность СВС-экструзии заключается в проведении СВС с последующим экструдированием горячего синтезированного материала через формующую матрицу. При реализации СВС-экструзии решаются две технологические задачи: получение из порошков беспористого материала и формование из него изделия. Методом СВС-экструзии получены длинномерные стержни (рис.1а, б) диаметрами 1-10 мм и длиной более 450 мм из керамических композиционных материалов на основе МАХ-фазы системы Ti-Al-C, материалов группы СТИМ, керамических материалов с наноразмерной структурой, интерметаллидов и др.

Метод свободного СВС-сжатия, заключающийся в уплотнении и формовании материала под действием высоких температур ($10^3$ К) и внешнего давления (10-50 МПа) в условиях одноосного сжатия. К преимуществам этого метода можно отнести использование наиболее благоприятной схемы напряженного состояния и высокотемпературного сдвигового пластического деформирования материала, способствующие «залечиванию» макротрещин и пор в деформированном материале. Показано, что варьированием исходного состава смеси, технологическими режимами возможно получить плиты с заданными характеристиками: повышенной износостойкостью, жаростойкостью и др. Экспериментально определены оптимальные технологические параметры процесса СВС-сжатия получения компактных пластин размерами более 100 мм (рис.1в). Проведен фазовый и микроструктурный анализ полученных образцов, проведены испытания физико-химических и механических свойств: прочности, жаростойкости, термостойкости и электросопротивления материалов. Полученные результаты позволяют по-новому подойти к решению проблем получения огнеупорных плит и слоистые композиционные материалы различной геометрии в условиях сочетания процессов СВС и сдвигового высокотемпературного деформирования.



Рис.1. Фото полученных образцов: а- методом СВС-экструзии, материал TiC-TiB-$ZrO_2$-$Al_2O_3$, б – методом СВС-экструзии, материал TiB2-Fe-Ti, в – методом СВС-сжатия, материал $Ti_3AlC$-$Ti_xAl_y$.

Сущность метода СВС-измельчение заключается в том, что разогретые в ходе синтеза горячие продукты горения измельчаются за счет приложения разного рода механических воздействий. При подобном подходе появляется возможность получения порошков тугоплавких соединений в одну технологическую стадию, избегая трудностей, связанных со сложностями измельчения холодных продуктов синтеза. Предложены две модификации установок, реализующие эти условия. Одну из них можно отнести к открытому типу реактора (реактор вытеснения), другая установка относится к закрытому типу реактора непрерывного действия (реактор смешения). Реактор вытеснения характеризуется градиентом концентраций реагирующих веществ по длине аппарата со значительной разницей концентраций на входе и выходе из реактора. Реактор смешения снабжен вращающимся ротором, который смешивает реагирующие вещества, что обеспечивает выравнивание концентрации реагирующих веществ во всем объеме реактора, при этом длительность процесса не лимитирована во времени. В работе изучено влияние технологических параметров процесса (давление, скорость деформирования, время задержки) на структуру продуктов синтеза. Обоснована практическая возможность измельчения не успевших остыть до комнатной температуры продуктов реакции в одном технологическом цикле.

Представленные результаты исследований демонстрируют возможность практического применения методов СВС в условиях высокотемпературного сдвигового деформирования для получения различных изделий различного функционального назначения из композиционных керамических материалов.

Благодарность. Работа выполнена в рамках гранта Президента РФ МК-3213.2017.8.

**********

## УПРУГО-ПЛАСТИЧЕСКАЯ ДЕФОРМАЦИЯКРИВОЛИНЕЙНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ

**Бровман Т.В., Юсупов В.С.**

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

brovman@mail.ru

ELASTIC-PLASTIC DEFORMATIONCURVILINEAR METALLIC PRODUCTS

При изготовлении заготовок деформацией изгиба в трубах, бандажах, обечайках радиусом R с толщиной стенки h давление газа (или жидкости) *p*приводит к появлению тангенциальных напряжений равных

$$\sigma = p\frac{R}{h} = \frac{p}{Kh}, \quad (1)$$

Величина кривизныК сопровождается колебаниями $\pm\Delta К$ и колебаниями напряжения

$$\Delta\sigma = \frac{\partial\sigma}{\partial К}\cdot \Delta К = -\frac{p}{K^2 h}\Delta K = -\sigma\frac{\Delta K}{K},$$

поэтому

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = -\frac{\Delta K}{K} \quad (2)$$

При нагружении заготовки при ее изгибе усилием Р, приложенным в середине ее длины в зоне пластической деформации кривизна составит

$$K = \frac{d^2V}{dx^2} = \frac{2a}{l\sqrt{3}} \frac{1}{\sqrt{1-8m\frac{x}{l}}},$$

где $m = \frac{P \cdot l}{4\sigma_T \cdot b \cdot h^2}$ .Максимальной эта величина будет в центре длины заготовки при $x = 0.5l$:

$$K = K_m = \frac{2a}{l\sqrt{3}} \frac{1}{\sqrt{1-4m}} \quad (3)$$

Наихудшие условия деформации изгиба имеют место при сочетании двух неблагоприятных факторов: высокой разнотолщинности и низкого упрочнения, (например, стали после отжига), когда при ее растяжении наблюдается «площадка текучести», где $\sigma = const$. Если, например, участок меньшей (из-за разнотолщинности) толщины расположен в центре длины, то возможны случаи, когда практически вся деформация изгиба сосредоточена вблизи этого участка, рис.1.

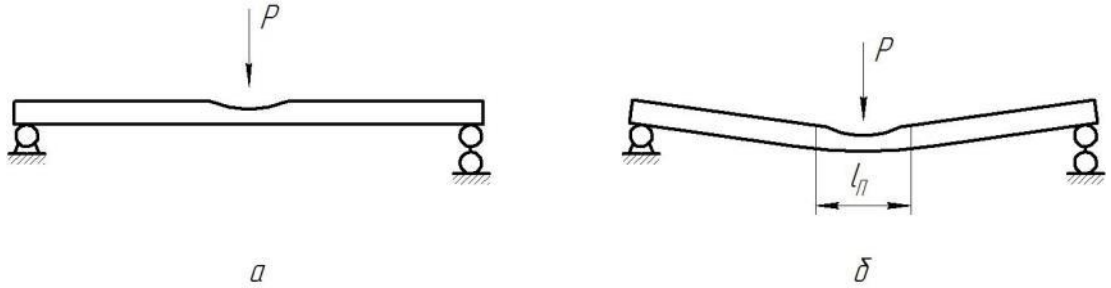


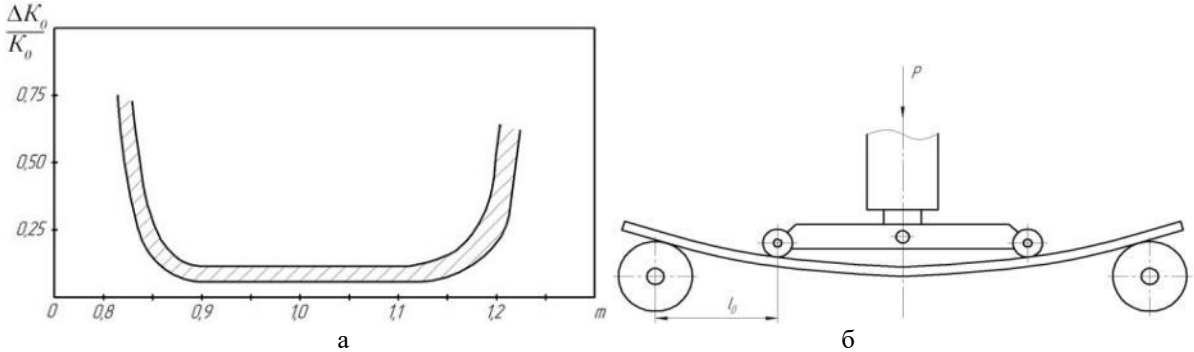

Рис. 1 – Схема деформации изгиба листа с низким упрочнением и участком уменьшенной толщины

На рис. 1 показана конфигурация изгиба до начала деформации – рис. 1а и после изгиба – рис. 1б. Практически вся деформация сосредоточена на участке уменьшенной толщины (рис. 1б), где она достигаетΔК = (40÷50)· $10^{-2}$м$^{-1}$, а по остальной длине остаточная кривизна равна нулю, (или близка к нему и $\Delta K$ = (1÷3)· $10^{-2}$м$^{-1}$. Поэтому диапазон разброса по длине оказывается большим, а точность низкой.

На точность заготовок оказывает влияние зависимость напряжения от деформации, т.е. функция$\sigma(\varepsilon)$. При изгибе заготовок из алюминия область разброса величин прогибов и остаточной кривизны значительно меньше, (в 1.5 – 1.9 раз), чем при изгибе стальных заготовок.

Установлено существенное влияние упрочнения металла на точность заготовок, изготовляемых деформацией изгиба.

Если осуществляют изгиб из наклепанного материала, например, стали 08Ю и предел текучести изменяется незначительно, то в этих условиях точность величин остаточной кривизны (и прогибов), резко снижается,рис.2а. Причиной этого является то, что из-за неизбежной разнотолщинности листа, (т.е. колебаний размера $h$), пластическая деформация при изгибе начнется и будет в основном происходить именно на участках меньшей толщины, рис.2б. Понятно, что на этих участках ее величина будет значительной, а на участках большей толщины изменения кривизны будет малым, (оно может быть равным нулю).




а б

Рис. 2 - Изгиб заготовки двумя силами: а – график изменения относительной величины остаточной кривизны при изгибе двумя равными силами ($\frac{K_0}{K}$ = 0,10); б – схема проведения опытов с нагружением заготовки двумя усилиями, равными 0,5Р

При $m \le \frac{1}{6}$ по всей длине реализуется только упругая деформация, а значение $m = \frac{1}{4}$ является для упругопластической среды без упрочнения предельным.

После нагрузки остаточная кривизна будет равна$K_0 = \frac{a}{l}\left[\frac{2}{\sqrt{3}\sqrt{1-8m\frac{x}{l}}} - \frac{24}{l}\right]$,

и при $x = 0{,}5l$ будет максимальной:

$$K_0 = \frac{a}{l}\left[\frac{2}{\sqrt{3}\sqrt{1-4m}} - 12m\right] \quad (4)$$

При $m = \frac{1}{6}$ при нагрузке будет иметь место только упругая деформация и поэтому при полной разгрузке, получим $K_0 = 0$.

В опытах с деформацией заготовок двумя усилиями по схеме рис.2б при $l_0$ = 0,15l и $l_0$=0,10$l$ и в первом случае диапазон изменения параметра «m» определен минимальной величиной$m_{min}$=0,556и$m_{max}$=0,833т.е. усилие $P_{\min} = \frac{0{,}556 \cdot 4 \cdot 260 \cdot 0{,}2 \cdot 10^{-4}}{0{,}6} = 19{,}3кН$ ,а наибольшая величина $P_{\max} = \frac{0{,}833 \cdot 4 \cdot 260 \cdot 0{,}2 \cdot 10^{-4}}{0{,}6} = 28{,}9кН$. Опыты выполняли на прессе усилием 100 кН.

При выборе режимов деформации для процессов изгиба необходимо определять не только усилия, величину мощности привода, но и величины остаточных напряжений, которые характеризуются двумя величинами: значения остаточных напряжений в наружном и внутреннем слоях заготовки. В некоторых случаях можно использовать режимы изгиба при высоких степенях деформации и равенстве этих двух величин остаточных напряжений.

В каждом конкретном случае следует искать оптимальное решение, если, например, цилиндрическая оболочка из нержавеющей стали используется в химической промышленности и подвергается воздействию агрессивной среды по ее наружной поверхности, то может оказаться полезным воздействие напряжений сжатия именно у этой поверхности. Тогда не следует выбирать режимы деформации увеличивающие напряжения сжатия в зоне у наружной поверхности. Но если воздействие агрессивной среды реализуется на внутренней поверхности заготовки (меньшего радиуса), то здесь отрицательное влияние остаточных напряжений растяжения будет иметь место. Лучшим решением было бы сначала деформировать заготовку до меньшего радиуса, чем это требуется, а затем несколько увеличить его, («разогнуть» частично заготовку), с тем, чтобы создать на поверхности меньшего радиуса остаточные напряжения сжатия. Однако, это требует проведения дополнительных операций и не всегда осуществимо в реальных производственных условиях.

Выводы. Рассмотрены различные режимы деформации листовых заготовок при упругопластическом изгибе. Показано, что возможны величины деформации, при которых снижены остаточные напряжения в металле после деформации. Уменьшение остаточных напряжений может оказать положительное влияние на долговечность изделий.

**********

## ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ И ИННОВАЦИОННЫЕ ПОДХОДЫ В ОБРАБОТКЕ МЕТАЛЛОВ ДАВЛЕНИЕМ

**Бурханов Г.С.,[1] Романцев Б.А.,[2] Алещенко А.С.,[2] Юсупов В.С.[1]**

*[1]Институт металлургии и материаловедения им.А.А.Байкова Российской академии наук,*

*[2]Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»*

yusupov@aport2000.ru

TRENDS IN DEVELOPMENT AND INNOVATIVE APPROACHES TO METAL FORMING

Обработка металлов давлением (ОМД) является завершающим переделом в металлургической промышленности, через который в настоящее время проходит более 90% всех металлических материалов. Металлургия выпускает металл в качестве изделий, таких как арматура, рельсы, балки, трубы, лист, а также в виде полуфабрикатов для дальнейшего передела в виде прутков, деформированных заготовок, трубных заготовок, полосы, листа, проволоки. Наиболее массовое производство относится к продукции черной металлургии, которая в свою очередь на 90% проходит через прокатку, как наиболее производительный и эффективный процесс ОМД. Значительная часть

проката, кованых заготовок подвергается повторной пластической деформации методами ОМД, как правило, в машиностроительных отраслях для получения деталей машин и других изделий. Таким образом, ОМД как отрасль техники и науки является весьма масштабной, разветвленной и широко используемой в металлургии и машиностроении, глубоко проработанной в научном и техническом отношении, с широким многообразием процессов и технологий. Тем не менее, основными процессами ОМД являются всего 6 процессов: ковка, прокатка, волочение, прессование, объемная штамповка и листовая штамповка. Они характеризуются существенными различиями в механике нагружения заготовки и течении металла, а также сортаменте готового изделия (рис.1).

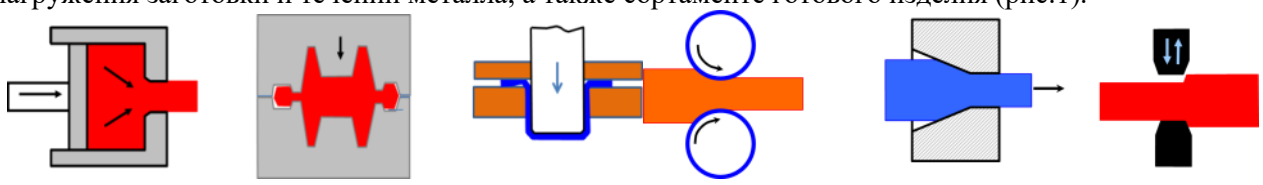
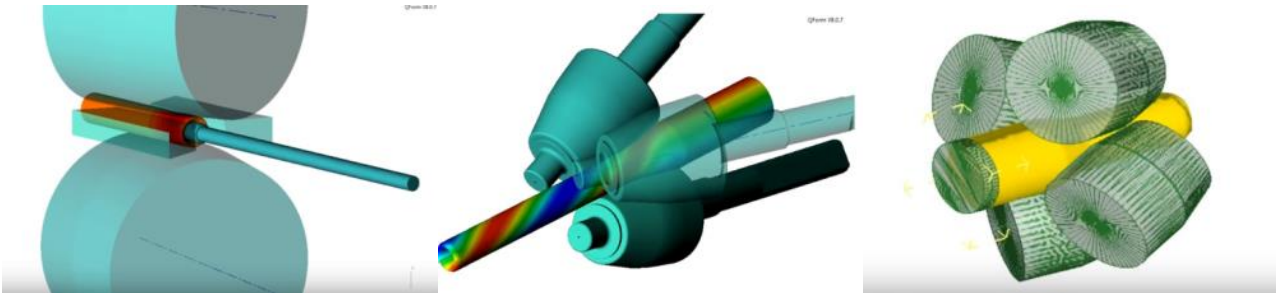



Рис.1. Схемы основных процессов ОМД: 1 – прокатка; 2 – волочение; 3 – ковка; 4 – прессование; 5 – объемная штамповка; 6 – листовая штамповка

Разработано значительное количество разновидностей основных процессов ОМД в зависимости от сортамента и характеристик деформируемых материалов. Классификация процессов ОМД имеет самостоятельное научное значение для установления закономерностей их развития как технических систем. Несмотря на многообразие процессов ОМД, развитие и создание новых процессов продолжается и, по-видимому, будет продолжаться в будущем. Это одна из основных тенденций развития ОМД. Основными причинами создания новых процессов являются потребности человечества в новых изделиях и полуфабрикатах в различных отраслях промышленности из новых материалов с новыми механическими и функциональными свойствами. Некоторые тенденции в создании инновационных процессов ОМД на основе существующих основных процессов можно сформулировать следующим образом: 1. Совмещение основных процессов; 2. Комбинирование основных процессов; 3. Наложение дополнительных воздействий на деформируемый металл электромагнитным полем, ультразвуком, электрическим током; 4. Применение мягкого инструмента (твердого, жидкого, газообразного); 5. Создание необходимого напряженного или деформированного состояния (всестороннее сжатие, макросдвиги); 6. Поддержание заданного параметра (изотермические процессы, изобарические). В работе каждая из тенденций рассмотрена на конкретных примерах инновационных процессов ОМД, появившихся в последние годы.

Создание новых процессов ОМД являются задачами изобретательскими, но будучи решенными, они открывают поле научных задач по изучению новых процессов теоретически и экспериментально, конструкторских - по разработке новых видов оборудования, технологических – по оптимизации новых процессов. Одним из примеров нового процесса, направленного на создание схемы мягкого напряженного состояния всестороннего сжатия при сортовой прокатке является процесс высотно-поперечного обжатия в четырехвалковом калибре [1]. Примером новых процессов ОМД, направленных на создание специальных схем деформированного состояния в виде простого сдвига, называемых сейчас процессами интенсивной пластической деформации можно считать равноканальное угловое прессование (РКУП), радиально-сдвиговую поперечную прокатку (РСПП) и продольную прокатку в геликоидальных валках. После разработки процесса РКУП открылось широкое поле для исследования воздействия пластической деформации в новом процессе на свойства и структуру деформируемого материала [2], вплоть до создания наноструктурного состояния. Новый процесс РКУП породил невероятный интерес к нему со стороны исследователей. Для осуществления РСПП сначала использовалась двухвалковая схема деформирования заготовки (Рис.2а) с применением определенных углов подачи и других технологических параметров, обеспечивающих отсутствие разрыхления осевой зоны при поперечной прокатке [3]. Трехвалковая схема деформирования (Рис.2б), позволила существенно расширить условия деформирования без осевой рыхлости. Была создана линейка новых прокатных станов поперечно-винтовой прокатки, внедренных в различные технологические процессы получения полых и сплошных заготовок из самых разнообразных металлических материалов. В настоящее время ведутся работы по созданию четырехвалковой поперечно-винтовой прокатки [4]. Предполагается, что новая схема процесса позволит существенно увеличить накопленную сдвиговую деформацию в процессе прокатки и вместе с тем уменьшить частные обжатия. Возможно, такая схема поперечно-винтовой прокатки позволит деформировать непрерывно-литую заготовку. Здесь открывается поле для конструирования нового

оборудования, теоретических и экспериментальных исследований НДС, а также изменения структуры и свойств деформируемого металла в предложенном процессе ОМД. Полученные результаты в дальнейшем могут быть использованы для разработки новых технологий производства металлопродукции с использованием 4-х валковой поперечно-винтовой прокатки (Рис.2в). Еще одним интересным процессом, направленным на создание деформированного состояния поперечного знакопеременного сдвига при продольной прокатке, является геликоидальная прокатка [5].



1 2 3

Рис.2. Схемы радиально сдвиговой поперечной прокатки: 1 – двухвалковая, 2 – 3-х валковая; 3 – 4-х валковая

Рассмотренные основные и разработанные на их основе инновационные процессы ОМД являются подсистемой для многооперационной технологии производства металлопродукции. Например, технология производства тонкого стального листа включает в себя многопроходную горячую прокатку стального сляба, травление, холодную прокатку за несколько проходов до заданной толщины, отжиг в защитной атмосфере, дрессировку, правку и резку, при этом каждая операция проводится на специальном оборудовании. Технологии производства металлургической продукции методами ОМД (технологии ОМД) имеют свои тенденции развития, напрямую не связанные с тенденциями развития инновационных процессов ОМД. К таковым можно отнести: широкое использование математического моделирования в 3Д пространстве методом конечных элементов для оптимизации режимов обработки; физическое моделирование на специально разработанном полупромышленном исследовательском оборудовании, на динамических моделирующих испытательных центрах Gleeble, обеспечивающих заданные режимы нагружения и деформирования, а также другие тенденции, рассмотренные в докладе.

*Работа выполнена в соответствии с государственным заданием № 007-00129-18-00.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. *Бурханов С.Ф.* Высотно-поперечная прокатка труднодеформируемых металлов и сплавов, применяемых в электронной технике. М.: Институт «Электроника», 1968, 97 с.

2. *Сегал В.М., Резников В.И., Копылов В.И., Павлик Д.А., Малышев В.Ф.* Процессы пластического структурообразования металлов. Минск: Наука и техника, 1994. 232 с.

3. *Романцев Б.А., Гончарук С.В., Алещенко А.С.* Винтовая прошивка в трубном производстве. М.: Изд. Дом НИТУ «МИСиС», 2017, 262 с.

4. *Романцев Б.А., Скрипаленко М.М., Чан Б.Х. и др.*// Металлург. 2017. № 9. С. 19.

5. *Карелин Ф.Р., Юсупов В.С., Чопоров В.Ф. и др.*// Сталь, 2011, № 3, С.31.

**********

## МЕТОД ПРОИЗВОДСТВА ЛИСТОВЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ, АРМИРОВАННЫХ ЧАСТИЦАМИ

**Галкин В.И., Евсеев П.С.**

*«Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)», Москва, Россия*

galkin@mati.ru

METHOD FOR PRODUCING SHEET METAL MATERIALS REINFORCED WITH PARTICLES A NEW METHOD OF PRODUCTION OF LARGE-SIZE SHEETS OF PARTICLE-REINFORCED MATERIALS HAS BEEN DEVELOPED. THE OBTAINED MATERIALS HAVE INCREASED FUNCTIONAL PROPERTIES.

Поиск и разработка новых эффективных способов производства металлических наноматериалов

и материалов, обладающих функциональными свойствами, является приоритетной задачей исследований. К числу новых способов, позволяющих получать листовые, слоистые наноматериалы, является многоцикловая прокатка. Этот метод позволяет изготавливать листовые материалы с наноструктурой благодаря многократной прокатке слоистой сборной заготовки, состоящей из чередующихся слоев однородных либо разнородных металлов или сплавов. После каждого цикла прокатки заготовка режется на n частей, из которых собирается новая заготовка, имеющая в n раз большее количество слоев. Потенциально, уже к 7-8 циклам толщина слоев заготовки может достичь наноразмерного уровня. К преимуществам метода также следует отнести возможность производства крупногабаритных листов на стандартном оборудовании.

Однако потенциал многоцикловой прокатки не ограничивается получением только наноматериалов, с ее помощью можно изготавливать листы из материалов, армированных частицами. Это возможно, если заготовка состоит из двух разнородных компонентов, температурные интервалы деформирования и термообработки которых существенно различаются. Такого сочетания компонентов можно добиться при выборе материалов с существенной разницей физико-химических и механических свойств. В этом случае при прокатке деформирование одного из компонентов должно осуществляться в горячем состоянии, а другого – в теплом либо холодном. У компонента, деформируемого не в горячем состоянии, на одном из циклов прокатки технологическая пластичность полностью утрачивается и не может быть восстановлена при отжиге, в результате чего этот компонент начнет дробиться. В конечном итоге слоистый материал преобразуется в материал, армированный частицами.

В качестве модели для создания материала, армированного частицами, в данной работе использовали композицию системы Al–Cu. Опытную прокатку проводили на стане ДУО-300 с постоянной скоростью вращения валков. Для установления рациональных режимов технологического процесса разработана методика, основанная на системе критериальных выражений, в которой взаимосвязаны параметры процесса, сборной заготовки и конечного полуфабриката. При разработке процесса многоцикловой прокатки листов из материалов, армированных частицами, предполагается соблюдение следующих условий:

– прокатка сборной заготовки должна проводиться при такой температуре, при которой один из ее компонентов деформируется в горячем состоянии, а другой – в теплом либо холодном;

– компонент, деформирующийся в горячем состоянии, должен обладать высокой пластичностью и играть роль матрицы в композиционном материале и в процессе прокатки должен сохранять сплошность;

– второй компонент должен выполнять функции армирующего материала, формирующего требуемый комплекс свойств композита; в процессе прокатки (по мере расходования запаса пластичности) он будет дробиться на частицы, распределенные в пластичной матрице;

– условия деформационного процесса должны обеспечивать формирование прочного соединения между компонентами.

Для соблюдения перечисленных условий технологический процесс должен отвечать ряду требований: обязательное формирование прочной связи между компонентами, сохранение сплошности матричной составляющей и дробление армирующего компонента не ранее чем на втором цикле прокатки. На первом цикле прокатки для получения материала, армированного частицами, необходимо получить трехслойную композицию, внутренний слой которой выполнен из армирующего компонента, а внешние – из материала матрицы. Прокатку следует проводить с такими обжатиями на сборную заготовку, которые позволят создать прочное соединение ее компонентов с формированием металлической связи на границе их раздела, без нарушения исходной сплошности. Это возможно при условии, когда определена минимально необходимая степень совместного деформирования компонентов, обеспечивающая формирование их прочной связи. В ходе горячего пластического деформирования сборной заготовки определяющим фактором в протекающих в ней диффузионных процессах является время активации, которое характеризует минимально необходимое время, приводящее к формированию прочного соединения компонентов. При этом максимальная прочность соединения на границе контакта достигается после завершения формирования металлических связей между компонентами, проходящего при температуре T.

Переход слоистой структуры композита в структуру, характерную для материала, армированного частицами, обеспечивается путем изменения напряженного состояния в компонентах. Это достигается путем подбора величины силового воздействия на прокатываемую заготовку. При этом возникающие напряжения в матричном компоненте формируемого композита на каждом из циклов прокатки не должны превышать величину его предела прочности. В то же время рост уровня

напряжений в армирующем компоненте будет продолжаться до тех пор, пока он не превысит значение предела прочности материала армирующего компонента.

Практические результаты исследований подтвердили правильность теоретических расчетов. Для создания материала, армированного частицами, с расчетным количеством 11264 слоев алюминия, понадобилось шесть технологических циклов прокатки. По результатам первых трех циклов выявлено, что сплошность компонентов не нарушена. После четвертого цикла наблюдались отдельные разрывы медных слоев, которые на шестом цикле полностью превратились в мелкодисперсные частицы меди, равномерно распределенные в пластичной алюминиевой матрице (рис.1).

*а)* *б)*

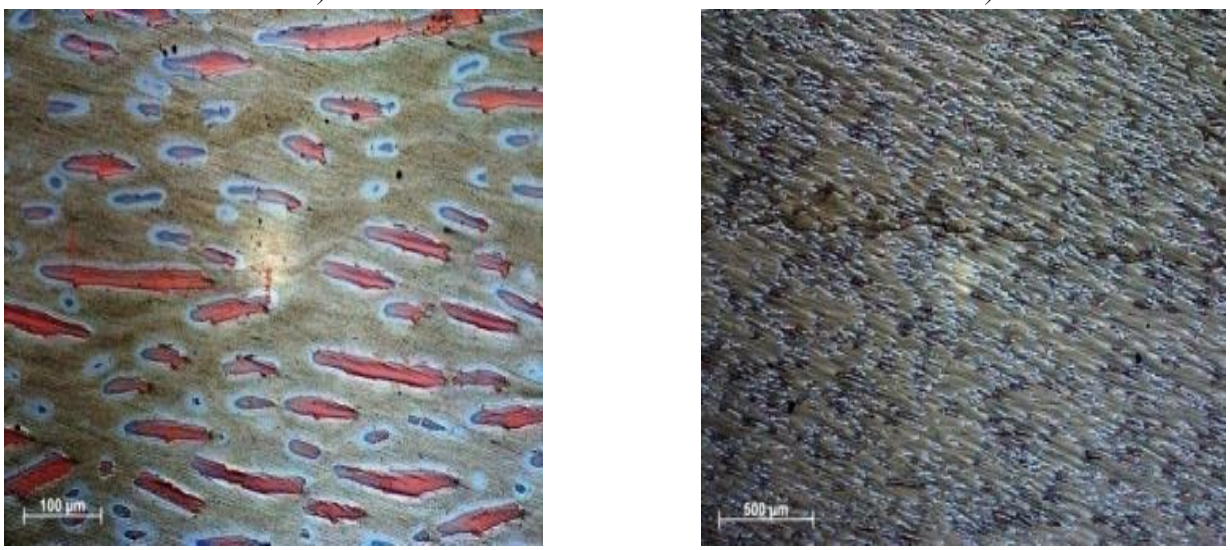



Рис. 1. Микроструктура (×200) алюмомедного композита после четвертого (*а*) и шестого (*б*) цикла прокатки

Полученный листовой материал обладает повышенными механическими характеристиками, его предел прочности в 1,5 раза выше, чем у материала матрицы. Помимо этого армирование повлияло на изменение его функциональных свойств. В частности, поведение композиционного материала в условиях воздействия электромагнитных волн показало, что при нахождении исследуемых образцов материала в электромагнитном поле различной частоты у них наблюдается повышенная отражательная способность по сравнению с входящими в состав композита технически чистыми алюминием и медью (см. таблицу).

Отражающая способность алюмомедного композита

| *f*, ГГц | 37 | 38 | 39 | 40 | 41 | 42 | 43 | 44 | 45 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Отражение, Дб | 2.0 | 2.2 | 2.1 | 1.9 | 1.8 | 1.6 | 1.8 | 1.4 | 1.6 |
| *f*, ГГц | 46 | 47 | 48 | 49 | 50 | 51 | 52 | 53 | 54 |
| Отражение, Дб | 1.7 | 1.7 | 1.7 | 1.7 | 2.0 | 2.5 | 2.5 | 2.6 | 2.7 |

Созданная методика, основанная на комплексном подходе, включающем использование критериальной системы, дополненной результатами математического анализа и экспериментальных прокаток, позволила разработать новый технологический процесс получения композиционного материала, армированного частицами, с применением многоцикловой прокатки. Процесс может быть реализован на стандартном прокатном оборудовании с использованием в составе сборной заготовки листов промышленной толщины и габаритов. Разработанный метод запатентован.

**********

# ПОЛУЧЕНИЕ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРЫ В ДЛИНОМЕРНЫХ ПРУТКАХ СПФ НА ОСНОВЕ НИКЕЛИДА ТИТАНА

**Карелин Р.Д.[1,2], Хмелевская И.Ю.[1], Прокошкин С.Д.[1], Андреев В.А.[2,3], Комаров В.С.[1], Юсупов В.С.[2], Перкас М.М.[2], Шелест А.Е.[2]**

[1]*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия*

[2]*Институт металлургии и материаловедения РАН, Москва, Россия*

[3]*ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ», Москва, Россия*

*RDKarelin@gmail.com*

FORMATION OF ULTRAFINE-GRAINED STRUCTURE IN LONG-LENGTH RODS OF TI-NI SHAPE MEMORY ALLOYS

Karelin R.D., Khmelevskaya I.Yu., Prokoshkin S.D., Andreev V.A., Komarov V.S., Yusupov V.S., Perkas M.M., Shelest A.E.

Ti-Ni shape memory alloys were subjected to a rotary forging (RF) from the diameter of 20 or 12 mm to 5 mm at relatively low temperatures of 450 and 350 °C. The structure was studied using X-ray diffraction analysis and transmission electron microscopy. Mechanical properties were determined by uniaxial tensile and Vickers hardness tests, and the maximum completely recoverable strain by a thermomechanical method. The obtained results showed that RF at low temperatures allows manufacturing 3 m-long Ti-Ni rods. A mixed submicrocrystalline and nanosubgrained structure with an average size of structural elements of 118 ± 7 nm after forging from 20 mm, provides the highest mechanical ($\sigma_B$ = 1113 MPa after forging from 20 mm) and functional (maximum completely recoverable strain of 8.0 %, after post-deformation annealing at 400 °C, 1 h) properties as compared to the hot RF (850 MPa, and 3.0 %, respectively).

Сплавы с памятью формы (СПФ) на основе Ti-Ni широко используются в различных областях медицины и техники для производства устройств, работающих на основе эффекта с памятью формы и сверхупругости. Развитие науки и техники приводит к росту требований к комплексу механических и функциональных свойств заготовок, используемых для изготовления данных изделий. Наиболее востребованными на практике являются объемные заготовки диаметром 5 мм и менее. Возможности формирования ультрамелкозернистой структуры (нано- или субмикрокристаллической), обеспечивающей высокий комплекс механических и функциональных свойств в таких заготовках, ограничены существующими схемами интенсивной пластической деформации. Одной из наиболее распространенных операций получения круглых и длинномерных заготовок из сплавов Ti-Ni является горячая ротационная ковка (РК). С ее помощью получают заготовки с динамически рекристаллизованной структурой и сравнительно невысоким комплексом свойств. Поэтому в данной работе была изучена возможность проведения ротационной ковки при пониженных температурах с целью формирования ультрамелкозернистой структуры и соответствующего повышения комплекса эксплуатационных характеристик в длинномерных заготовках из СПФ на основе Ti-Ni.

В настоящей работе горячекатаные прутки диаметром 20 и 12 мм подвергали ротационной ковке (РК) до 5 мм при низких температурах: 400 и 350 °С. Параметры деформации были выбраны на основе предыдущего опыта с использованием других схем деформации. Структуру изучали с использованием методов рентгеноструктурного анализа и просвечивающего электронной микроскопии. Механические свойства определяли методом одноосного растяжения и твердости по Виккерсу, максимальную полностью обратимую деформацию ($\varepsilon_{r,1}^{max}$) – термомеханическим методом.

Полученные результаты показывают, что РК при низких температурах позволяет изготавливать длинномерные стержни длинной около 3 м. Смешанная приближающаяся к нанозеренной структура со средним размером структурных элементов - 118 ± 7 нм после ковки от 20 мм при 350 °С обеспечивает повышенный уровень механических ($\sigma_в$ = 1113 МПа) и функциональных ($\varepsilon_{r,1}^{max}$ = 8,0 %, после отжига 400 °С, 1 ч) свойств по сравнению с состоянием после горячей ротационной ковки ($\sigma_в$ = 850 МПа, $\varepsilon_{r,1}^{max}$ = 3,0 %).

*Работа выполнена при финансовой поддержке программы президиума РАН 37-П*

**********

## ИССЛЕДОВАНИЕ НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ПОЛОСЫ ПРИ ПРОКАТКЕ В ГЕЛИКОИДАЛЬНЫХ ВАЛКАХ

**Карелин Р.Д., Карелин Ф.Р., Юсупов В.С., Акопян К.Э., Лазаренко Г.Ю.**
*Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова РАН, Москва, Россия,*
*RDKarelin@gmail.com*

INVESTIGATION OF STRESS-STRAIN BEHAVIOR DURING HELICAL ROLLING PROCESS

Karelin R.D., Karelin F.R., Yusupov V.S, Akopyan K.E., Lazarenko G.Yu.

In this study, mathematical model of helicoidal rolling were built. Obtained results defined that helicoidal rolling provides additional melting of cast macrostructure due to appearance of macroshear deformation. It leads to the increase of technological plasticity and decrease the energy-power parameters of longitudinal rolling. These effects enable deformation of hard-rolled materials without crack formation. Also it leads to the reduction of transverse anisotropy.

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 после прокатки существуют такие проблемы, как текстурированность структуры и строчечность неметаллических включений. Перспективным процессом, позволяющим устранить вышеуказанные недостатки, является прокатка в геликоидальных валках. Полученные теоретические и экспериментальные результаты исследований подтверждают как лучшую проработку структуры, приводящую к росту механических свойств, так и снижение энергосиловых параметров прокатки.

В данной работе напряженно-деформированное состояние и энергосиловые параметры процесса прокатки в геликоидальных валках, исследовали с помощью построения математической модели в программе DEFORM-3D. Экспериментальную оценку влияния деформации на механические свойства листа проводили с помощью испытаний на растяжение на универсальной испытательной машине INSTRON. В качестве материала для проведения исследований использовали листы из стали 55Н2МА-ВД, подвергнутые прокатке в геликоидальных валках и последующей раскатке на гладкой бочке.

На основании математической модели были получены поля интенсивности напряжений и деформаций, определен характер течения металла. В ходе проведения работы установлено, что интенсивность напряжений изменяется по всей глубине заготовке и распространяется за пределы очага деформации. Интенсивность деформации достигает максимального значения в месте контакта выступа с полосой и образует сетку, окружающую недеформированные зоны.

Механические испытания показали, что значения предела прочности в продольном и поперечном направлениях близки друг к другу и равны соответственно 1329 и 1189 МПа. Это свидетельствует о незначительной анизотропии листовой металлопродукции после прокатки в геликоидальных валках в продольном и поперечном направлениях.

Полученные в работе результаты подтверждают перспективность развития данного способа прокатки и дают возможность выявить основные его преимущества по сравнению с продольной прокаткой только в гладких валках.

*Работа выполнена в рамках государственного задания № 007-00129-18-00*

**********

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОВОГО СОСТОЯНИЯ МЕТАЛЛА ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ГОРЯЧЕКАТАНЫХ ПОЛОС В ПРОГРАММНОМ КОМПЛЕКСЕ «DEFORM 3D»

**Левыкина А.Г., Шкатов В.В., Мазур И.П.**
*Липецкий государственный технический университет, Липецк, Россия*
levikina48@yandex.ru

THE STUDY OF THE THERMAL STATE OF THE METAL IN THE PRODUCTION OF HOT ROLLED STRIPS IN «DEFORM 3D»

Совершенствование производства листового проката на сегодняшний день сопровождается повышением требований к качеству выпускаемой продукции, в частности по структуре и механическим свойствам. Удовлетворить эти требования возможно путем организации контроля и управления формированием структуры и свойств металла в линии стана.

При производстве горячего проката особое внимание уделяется температурному режиму

прокатки, т.к. это является одной из основ достижения стабильности механических свойств по длине и ширине прокатываемых полос [1-2]. В настоящее время отслеживание теплового состояния металла, начиная с разливки на машине непрерывного литья заготовок (МНЛЗ) и заканчивая выходом готового продукта из прокатного стана, возможно благодаря математическому моделированию, используя современные вычислительные комплексы. Особенно это актуально как при компоновке нового прокатного оборудования, так и при реконструкции имеющегося, а также при совершенствовании технологий листопрокатного производства, направленных на ресурсо- и энергосбережение.

Для оценки теплового состояния металла при производстве горячекатаных полос разработана математическая модель с использованием вычислительного комплекса «Deform 3D».

Адаптацию модели производили на примере непрерывного широкополосного стана горячей прокатки 2000 ПАО «НЛМК» [3]. Пространственно-временное распределение температуры металла описывали трехмерным уравнением нестационарной теплопроводности, учитывающее теплообмен излучением и конвекцией между поверхностью металла и окружающей средой в линии стана, влияние гидросбива окалины, теплообмен при контакте металла с валками, а также разогрев металла за счет пластической деформации (таблица 1).

Таблица 1. Используемые уравнения [4-5]

| Уравнения | Описание переменных |
|---|---|
| Уравнение нестационарной теплопроводности:<br>$\rho(T)c(T)\frac{\partial T}{\partial \tau} = \lambda(T)\left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}\right) + Q_v(x, y, z, \tau)$<br>Граничные условия:<br>$q = \alpha_к \cdot (T - T_{ср})$,<br>$q = \sigma\xi\left[(T + 273)^4 - (T_{ср} + 273)^4\right]$,<br>Начальное условие:<br>$T_0(x, y, z) = const$,<br>Условие симметрии:<br>$q = 0$. | $\rho$ – плотность; $c$ – теплоемкость; $\tau$ – время;<br>$Q_v$ – выделение тепла за счет пластической деформации;<br>$\lambda$ – коэффициент теплопроводности;<br>$q$ – плотность теплового потока;<br>$\alpha_к$ – коэффициент теплоотдачи;<br>$T$ – температура поверхности;<br>$T_{ср}$ – температура окружающей среды;<br>$\sigma$ – постоянная Стефана-Больцмана;<br>$\xi$ – приведенная степень черноты;<br>$T_0$ – температура на выдаче из печи. |

Движение заготовки в линии прокатного стана моделировали на основе разработанного алгоритма, состоящего из последовательно идущих операций. Каждая операция представлена в виде отдельного модуля, несущего в себе информацию об объекте или объектах и характере распределения граничных условий. При моделировании процесса прокатки на стане 2000 использовали три основных модуля:

1. *«теплопередача»*, описывающий теплообмен заготовки с окружающей средой;
2. *«гидросбив окалины»*, описывающий влияние действия воды, подаваемой под высоким давлением на верхнюю поверхность заготовки;
3. *«прокатка»*, описывающий взаимодействие заготовки с рабочим валком прокатного стана.

Используя модульную структуру можно собрать любую компоновку прокатного оборудования. В качестве примера приводится расчет теплового состояния металла для НШСГП по разработанным режимам с применением реверсивной прокатки в 1-й клети черновой группы. Толщина сляба на входе в 1-ю клеть составляет 250 мм, толщина полосы за 12-й клетью – 4 мм. В процессе моделирования не учитывали распределения температурного поля по длине и ширине исследуемого объекта, поэтому моделировали ½ толщины заготовки шириной 10 мм и длиной 400 мм, разбив объект на начальном этапе на 10000 элементов, используя сетку «brick mesh».

Моделирование проводили для стали марки DIN-C15 (аналог стали 15). В модели использовали кривые зависимости напряжения течения металла от истинной деформации, полученные при лабораторных испытаниях на плоско-деформированное сжатие на установке Gleeble 3800 в Ченстоховском технологическом университете (Польша).

Результаты расчета представлены графически на рисунках 1-2.

В результате расчета получены графики изменения температур поверхности и центра металла в линии НШСГП 2000. Сравнение рассчитанной и фактической температур по пирометру, установленного за 12-й клетью прокатного стана, показало, что разница температуры поверхности не превышает 20 °С. Модульная математическая модель адекватна и может быть использована для анализа режимов прокатки новых марок сталей, в частности высокопрочных, в условиях действующего производства, а также перспективных компоновок прокатных станов, в том числе и на совмещенных литейно-прокатных агрегатах.

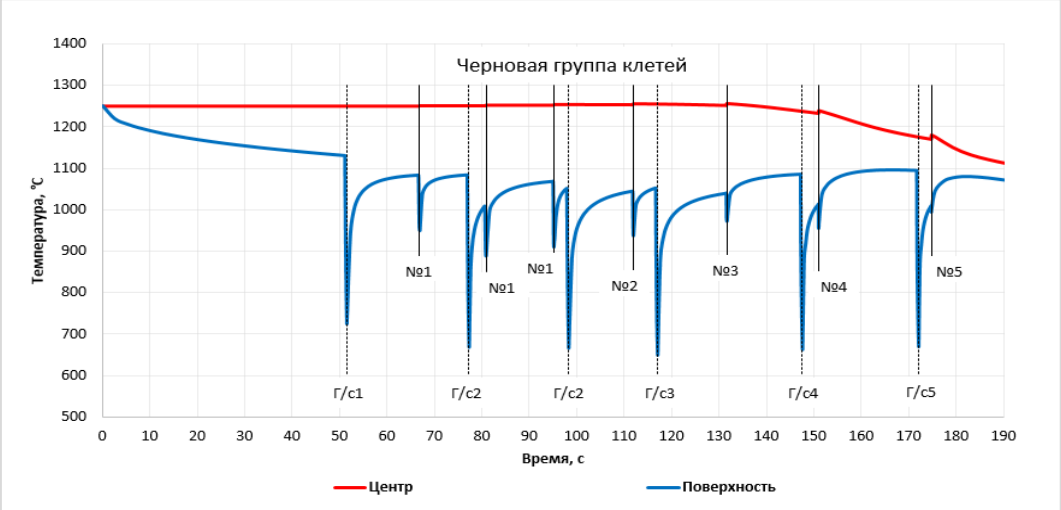



Рис. 1. График изменения температур в черновой группе клетей стана горячей прокатки

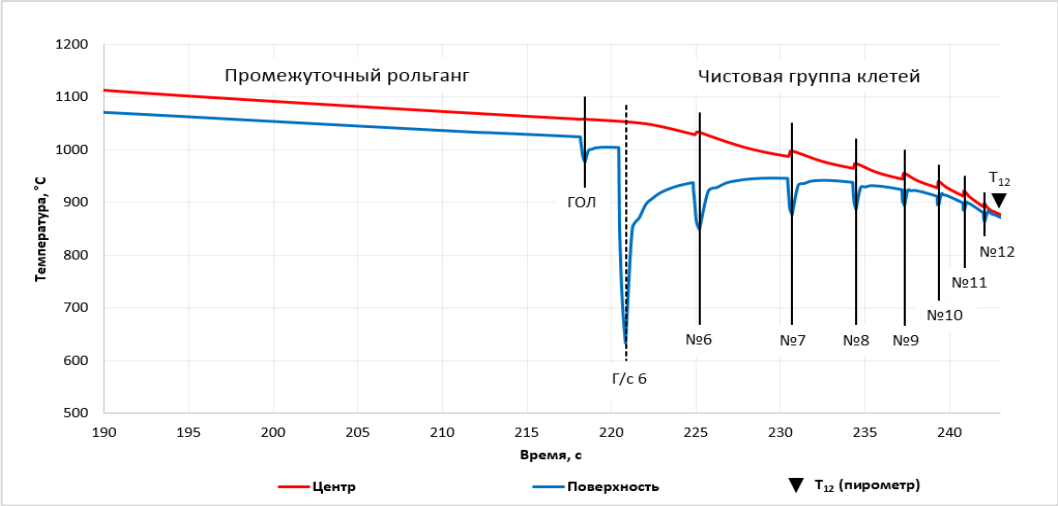



Рис. 2. График изменения температур на промежуточном рольганге и в чистовой группе клетей стана горячей прокатки

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mazur I., Koinov T.* // Journal of Chemical Technology and Metallurgy, 2014, 49, №1. P. 71-76.

2. Мухин Ю.А., Бельский С.М., Чупров В.Б. и др. // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия, 2015. Т. 58. №6. С. 417-421.

3. Чупров В.Б., Каретный З.П., Мазур С.И. Реконструкция металлургических производств. Широкополосные станы горячей прокатки. – М.: Металлургия, 2007. – 486 с.

4. Лыков А.В. Теория теплопроводности. – М.: Высшая школа, 1967. – 600 с.

5. Мазур И.П. Развитие теории и совершенствование технологии производства листового проката на литейно-прокатных комплексах. // Дисс.докт.техн.наук. – Липецк: ЛГТУ, 2003.

**********

## ВЛИЯНИЕ ПОПЕРЕЧНО-ВИНТОВОЙ ПРОКАТКИ НА ОДНОРОДНОСТЬ СВОЙСТВ СПЛАВА TiNi

**Маркова Г. В., Володько С. С., Касимцев А. В., Шуйцев А. В., Бубнёнков Б. Б.**

*Тульский государственный университет (ТулГУ), Тула, Россия*

*galv.mark@rambler.ru*

INFLUENCE OF HELICAL ROLLING ON THE HOMOGENEITY OF THE PROPERTIES OF TiNi-BASED ALLOY

Markova Galina Viktorovna, Volodko Sergey Sergeevich, Kasimtsev Anatoly Vladimirovich, Shuytsev Alexander Vladimirovich., Bubnenkov Bogdan Borisovich

The effect of helical rolling on the homogeneity of the structure and properties on the diameter of the deformed TiNi rod has been investigated. It found that helical rolling leads to the formation of pores in the central part of the billet. It also found that the uniform structure in helical rolling observed at a degree of deformation of 55%.

Из группы материалов, обладающих эффектом памяти формы, сплавы TiNi демонстрируют наилучшие функциональные и механические свойства. В настоящие время основными методами получения бинарных сплавов TiNi являются вакуумно-индукционная и вакуумно-электродуговая плавки. Вследствие образования вторичных фаз типа $Ti_2Ni$ и $TiNi_3$ при кристаллизации расплава снижается уровень функциональных и механических свойств. Процессы ликвации с применением технологий литья особенно выражены при получении заготовок большого объема (массой более 1 кг). Альтернативным способом производства никелида титана является порошковый гидридно-кальциевый метод. В опубликованных ранее работах показано, что этим методом можно получить порошки TiNi и компактные заготовки из них массой более 1 кг, гомогенные по химическому и фазовому составам. Спеченные заготовки из гидридно-кальциевых порошков, как правило, обладают пористостью, которая может быть устранена путем пластической деформации.

Спекание гидридно-кальциевых порошков проводили в вакууме (глубина вакуума $10^{-5}$мм рт.ст.). В дальнейшем заготовка была подвергнута пластической деформации в трехвалковом прокатном стане при температуре деформации 1000 °С. Начальный диаметр заготовки 33 мм, конечный – 15 мм, прокатка происходила в 4 стадии (ε=9, 27, 45, 55 %). Измерение микротвердости проводили на микротвердомере ПМТ-3 в соответствии с ГОСТ 9450-76 по диаметру образцов, вырезанных из прутков после каждого прохода. На каждом расстоянии от торца проводилось 3 параллельных измерения микротвердости. Структуру и фазовый состав исследовали с помощью металлографического и рентгеноструктурного анализа на дифрактометре ДРОН-3 в $CuK_\alpha$ - излучении.

Фазовый состав образцов с различной степенью деформации представлен в таблице 1.

Таблица 1 - Фазовый состав TiNi после винтовой прокатки

| № образца | Состояние | Фазовый состав, % | Параметр решетки B2 фазы, ангстрем |
|---|---|---|---|
| 1 | спекание | B2 - 100 | 3,008 |
| 2 | I проход (ε = 9 %) | B2 - 100 | 3,009 |
| 3 | II проход (ε = 27%) | B2 - 100 | 3,009 |
| 4 | III проход (ε = 45 %) | B2 - 100 | 3,008 |
| 5 | IV проход (ε = 55 %) | B2 -90<br>R - 10 | 3,009 |

Появление R-фазы при достижении степени деформации ε = 55 % обусловлено, видимо, смещением температур мартенситного превращения под действием внешних напряжений согласно уравнению Клайперона-Клаузиуса.

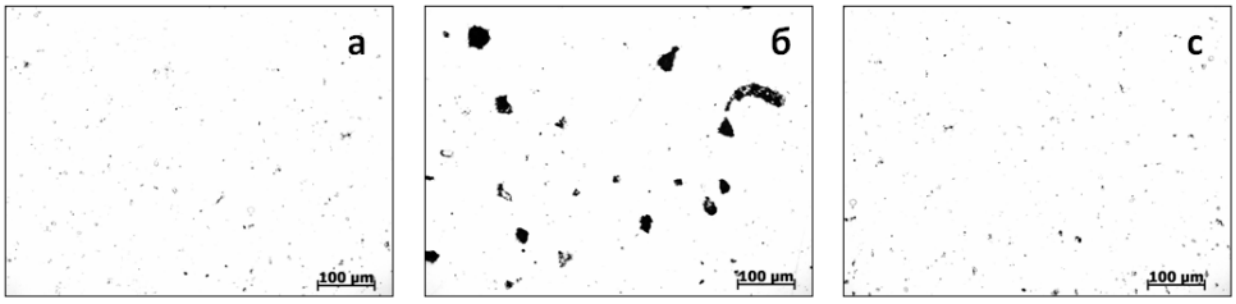



Рис. 1. Пористость TiNi после 4 прохода (ε = 55 %): а, б – периферия; с – сердцевина прутка. ×200

На рисунке 1 показана пористость TiNi, полученная на периферии и в сердцевине образца, вырезанного из деформированного прутка (ε = 55 %). Ясно видно, что в центральной части количество пор гораздо выше, чем в краевых зонах. Данный эффект связан с особенностями типа деформации в трехвалковом прокатном стане. В сердцевине проката возникают растягивающие напряжения, что способствует образованию пор и разрыхлению осевой зоны.

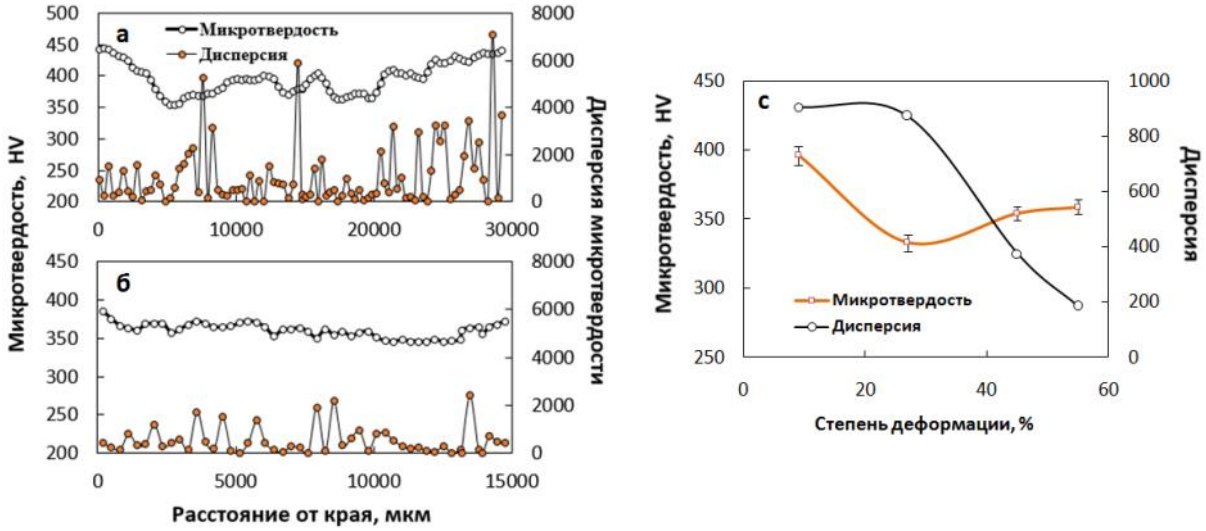



Рис. 2. Изменения микротвердости деформированных заготовок:
а - ε = 9 %; б - ε = 55 %; с – средние значения HV и дисперсии микротвердости на каждом этапе деформации

На рисунках 2а и 2б показано изменение микротвердости по диаметру заготовки после 1 и 4 проходов. На рисунке 2а явно заметно, что по мере приближения к центральной части заготовки, микротвердость постепенно снижается, а к поверхности возрастает. С увеличением степени деформации до 55 % на кривой микротвердости (рис. 2б) не обнаружено никаких провалов. Это означает, что на 4 проходе при прокатке в трехвалковом прокатном стане пруток TiNi равномерно деформируется по всему сечению. Об однородности структуры по диаметру деформированного прутка можно судить по распределению дисперсии микротвердости вдоль диаметра заготовки (рис 2а и 2б), а также по средней дисперсии микротвердости после каждого прохода (рис. 2с). Стоит отметить снижение дисперсии микротвердости по диаметру на четвертом проходе по сравнению с первым (рис. 2а и 2б) и уменьшение средней дисперсии микротвердости с увеличением степени деформации (рис. 2с). Это показывает, что при каждом последующем проходе в деформацию вовлекаются все более глубокие слои металла заготовки и после 4-го прохода (ε=55 %) все сечение прутка продеформировано одинаково.

По результатам проведенных исследований показано:

i – Деформация методом поперечно-винтовой прокатки (ε=55 %) приводит к повышению температуры мартенситного превращения и формированию R-фазы.

ii – С увеличение степени деформации структура порошкового сплава TiNi становится более однородной, о чем свидетельствует снижении дисперсии микротвердости и при достижении степени деформации в 55 % в трехвалковом прокатном стане порошковая заготовка TiNi равномерно деформируется по всему сечению.

iii – Поперечно-винтовая прокатка способствует образованию пор в сердцевине деформированной заготовки.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №17-03-00360*

**********

## ПОЛУЧЕНИЕ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ SICN В ДУГОВОМ РАЗРЯДЕ С САМОНАКАЛИВАЕМЫМ ПОЛЫМ КАТОДОМ

**Меньшаков А.И [1], Гаврилов Н.В[1], Емлин Д.Р.[1], Чолах С.О.[2]**
[1]*Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, Россия*
[2]*Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия*
erd@iep.uran.ru

INVESTIGATION OF THE CONDITIONS FOR THE FORMATION OF SICN-BASED COATINGS IN ARC DISCHARGE WITH SELF-HEATED HOLLOW CATHODE

Menshakov A.I., *GAVRILOV N.V., EMLIN D.R., CHOLAKH S.O.*

Deposition method of coating based on SiCN by decomposition of a gas mixture Ar-$N_2$-$(CH_3)_3Si)_2NH$ in bulk plasma of axisymmetric discharge (up to 30 A) with self-heating TiN cathode (h50XD10Xd6) is

investigated. The design of cathode unit is demonstrated and the high resource of the self-heating cathode operated in chemical - active environment is shown. The optimization of precursor leakage rate eliminates a growth of dielectric dirt on the anode and stimulates growth of coatings hardness. The opportunity of the coatings deposition as on metal samples (up to 5 microns/h), and on polymeric materials (1-2 microns/h) is shown. The character of change of coatings properties (IR -spectroscopy, microhardness and mass losses) under action of high (up to 500ºC) temperatures or after 1 month is considered.

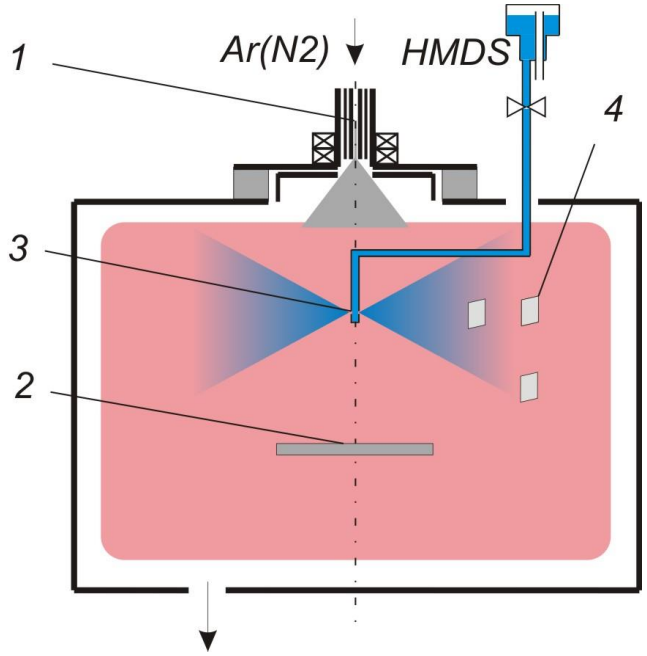



Рис. 1. Схема экспериментальной установки для получения SiCN-покрытий.

Предложен метод получения покрытий на основе карбонитридов кремния разложением газовой смеси: гексаметилдисилазан (ГДМС) 3-6 см$^3$ атм/мин + Ar 0-20 см$^3$ атм/мин +$N_2$ 10-30 см$^3$ атм/мин, p=(4-10)·10$^{-4}$ Торр, - в плазме большого объема 0.25 м$^3$, создаваемой в аксиально-симметричной разрядной системе разрядом с самонакаливаемым полым катодом (h50XD10Xd6), выполненным из нитрида титана [1]. Состав газа подбирался так, чтобы обеспечить примерно одинаковое соотношение атомов азота и углерода в газовой смеси, что позволяет ожидать равное количество карбидов и нитридов кремния в покрытиях, что обычно способствует их высокой твердости [2].

Осаждение покрытий было реализовано следующим образом (рис.1): источник паров прекурсора 3 располагался по оси разрядной системы между полым катодом 1 и плоским анодом 2. Обрабатываемые образцы 4 устанавливались на различном удалении от источника паров на изолированном держателе с возможностью подачи на него потенциала смещения.

Выбранная компоновка установки и оптимизированная конструкция катодного узла обеспечивают длительную работу самонакаливаемого катода в химически активных газовых смесях, благодаря тому, что аргон и/или азот прокачиваются через полость самонакаливаемого катода, а кремнийорганические соединения поступают в камеру обработки. Равномерное испарение прекурсора обеспечивается нагревом в плазменной струе ускоренных в катодном слое быстрых электронов. Показано, что работа с химически-активными газами слабо влияет на минимальные рабочие давления и характер вольтамперных характеристик.

Исследована возможность осаждения покрытий на холодную поверхность как металлических и стеклянных образцов, так и на полимерные материалы (поликарбонат), размещённые на расстоянии ~20-25 см от оси разрядной системы. Как показал рентгеноструктурный анализ, покрытия, полученные при T<500ºC являются рентгеноаморфными. Скорости осаждения покрытий составляют, соответственно 2-5 мкм/час. Оптимальная скорость подачи гексаметилдисилазана (~ 3А/1 см$^3$атм/мин) ограничена эффективностью разложения прекурсора в плазме разряда и появлением диэлектрических покрытий на пространственно удаленном (40 см) аноде, которые приводят к росту напряжения горения разряда в 1.5-2 раза. Показано, что наложение радиочастотного разряда на анод с мощностью 400 Вт позволяет обеспечить очистку анода ионной бомбардировкой

при потоках ГМДС до ~ 6А/1 sccm. При меньших скоростях осаждения, на аноде покрытия не образуются. Снижение скорости подачи прекурсора не приводит к пропорциональному снижению скорости осаждения покрытий, но при этом покрытия становятся более твердыми и содержат в своём составе меньшее число химических связей, характерных для исходного кремнийорганического соединения. Соотношение элементов в покрытии с максимальной твердостью составило Si:C:N=18:60:22, что удовлетворительно согласуется с известными данными [4] и свидетельствует об оптимальном составе газовой среды (Ar:$N_2$:ГМДС=30:10:3).\

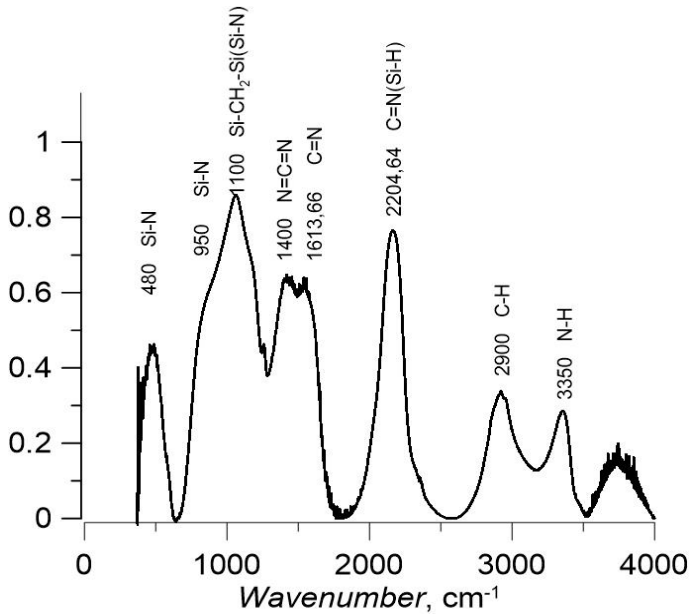



Рис. 2. Характерные ИК-спектры полученных покрытий.

После выдержки образцов в течение 1 месяца в атмосфере при комнатной температуре или отжига образцов при температуре 600ºС на воздухе в течение 8 часов образцы повторно исследовались методом инфракрасной спектроскопии [3] и было показано (рис. 2), что образцы, полученные при меньшей скорости подачи прекурсора, или расположенные на большем расстоянии от оси разряда, имеют меньше отличий в составе химических связей от исходных, т.е вероятно, при осаждении содержали меньшее число нестабильных и летучих компонентов.

Величина и частота напряжения смещения на образцах существенно влияют на уровень внутренних напряжений покрытий, их твердость и адгезию. При прочих равных условиях наилучшее сочетание твердости и адгезии SiCN-покрытий на подложках из нержавеющей стали получено при постоянном потенциале–(30 – 40) В относительно анода.

Кроме того, протестирована возможность осаждения защитных карбонитридных покрытий на графитовые тигли для защиты их от разрушения при нагреве в вакууме (~$8\cdot10^{-4}$ Торр) в атмосфере кислорода, и проведены их испытания нагревом электронным пучком в вакууме в потоке кислород-содержащего газа. Показано, что нагрев до 800ºС не приводит к разрушению и отслоению SiCN-покрытий в указанных условиях.

Таким образом, в работе показана возможность управления составом и свойствами покрытий на основе карбонитрида кремния, полученных разложением паров гексаметилдисилазана в азотно-аргоновой плазме разряда с самонакаливаемым полым катодом в большом объеме (~0,25 $м^3$), путем изменения состава газовой смеси, плотности и энергии ионного потока, температуры обработки и отношения концентраций ионов и паров прекурсора.

*Работа выполнена в рамках темы государственного задания № 0389-2015-0023 и при поддержке комплексной программы фундаментальных научных исследований УрО РАН (проект № 18-2-2-7).*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Н.В. Гаврилов, А.С. Каменецких, С.Н. Паранин и др. // ПТЭ, 2017, 5, 136
2. D.I. Bielinski, D. Wrobel. // Tribology Lett. 2002. 13, 71
3. А.Л. Смит / Прикладная спектроскопия. Пер. с англ. М.: Мир, 1982, 328 с.
4. Файнер Н.И. // Журнал общей химии, 2012, т. 82, вып. 1, с. 47-56.

**********

# СТРУКТУРА, МАГНИТНЫЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАГНИТОТВЁРДОГО СПЛАВА 22Х5К ПОСЛЕ ПРОКАТКИ

**Миляев И.М., Юсупов В.С., Корзникова Г.Ф., Пруцков М.Е., Титов Д.Д., Лазоренко Г.Ю.**
*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, г. Москва, Россия*
imilyaev@mail.ru

STRUCTURE, MAGNETIC AND MECHANICAL PROPERTIS OF HARD MAGNETIC 22H15C ALLOY AFTER ROLLING

The effect of warm rolling on the processes of structure formation and formation of magnetic hysteresis properties of the Fe-22Cr-15Co hard magnetic alloy is studied. After plastic deformation in the high coercive state, a nonmonotonic dependence of the magnetic hysteresis properties on the degree of deformation is observed. With an increase in the degree of deformation to 12%, the growth of Br and (HV)max occurs, with an increase in deformation to 28%, there is a decrease in these properties. Warm plastic deformation leads to the formation of a composite structure consisting of hard magnetic fragments and modulated structures.

Практически все материалы для производства постоянных магнитов являются хрупкими и имеют низкие механические (прочностные и пластические) свойства. Сплавы системы Fe-Cr-Co относятся к группе деформируемых магнитотвёрдых материалов дисперсионно-твердеющего типа. Постоянные магниты из них отличаются хорошим сочетанием достаточно высоких магнитных гистерезисных свойств с высокими механическими свойствами, с высокой коррозионной стойкостью и высокой технологичностью. Они обрабатываются в процессе формоизменения при гомологической температуре $T = 0,6 – 0,75T_{пл}$, соответствующей горячей деформации. Выбранный для исследования сплав 22Х15К (ГОСТ 24897-81) поставляется металлургическими заводами в виде сортового и листового проката.

Существует несколько подходов к повышению механических свойств хрупких материалов. Известно, что измельчение структуры и формирование композитных структур позволяет повысить уровень прочностных свойств в хрупких материалах [1-3]. Использование деформации на наковальнях Бриджмена позволяет повысить механические свойства постоянных магнитов при некотором падении магнитных гистерезисных свойств [2], однако, полученные образцы имеют небольшой размер, что значительно сужает область их практического применения. Другим способом повышения механических характеристик является формирование в магнитах градиентных структур, которые были получены на плоских образцах, подвергнутых деформированию по схеме осадка и кручение [4] и на цилиндрических образцах по схеме растяжение с кручением [5]. Для получения длинномерных заготовок с одноосной анизотропией в промышленности используют более технологичные схемы, такие, как волочение и прокатку в ручьевых валках.

Целью работы являлось исследование процессов структуроообразования в ходе тёплой пластической деформации и её влияние на магнитные гистерезисные свойства сплава Fe-22Cr-15Co при прокатке в ручьеых валках.

Для деформирования брали образцы сплава 22Х15К в высококоэрцитивном состоянии, полученном по двум режимам (с наложением внешнего магнитного поля и без магнитного поля) с получением анизотропного и изотропного состояний. При термической обработке происходит спинодальный распад высокотемпературного ОЦК α-твёрдого раствора на два изоморфных ОЦК раствора $\alpha_1 + \alpha_2$, где сильномагнитные $\alpha_1$-области (частицы) обогащены Fe и Co, а слабомагнитная $\alpha_2$-матрица обогащена Cr. В случае анизотропного состояния частицы $\alpha_1$-фазы почти параллельны друг другу и ориентированы вдоль приложенного магнитного поля, в изотропном состоянии $\alpha_1$-частицы расположены в пространстве хаотично. Пластическую деформацию прокаткой проводили в ручьевых валках с квадратным сечением после нагрева и выдержки в течение 1 часа при $400^0$C. Степень деформации определяли по удлинению образцов.

В таблице 1 приведены магнитные гистерезисные свойства анизотропного изотропного образцов сплава 22Х15К без деформации (0 %) и после различных степеней деформации. Как видно из таблицы анизотропные образцы как до, так и после деформации имеют существенно лучшие характеристики по сравнению с изотропными, что, в целом, согласуется с теорией термомагнитной обработки магнитотвёрдых сплавов. Деформация анизотропных образцов показывает, что с увеличением степени деформации происходит резкое уменьшение $(BH)_{макс}$. Деформация на 8% снижает $(BH)_{макс}$ на 30%, при этом $H_{cB}$ и $B_r$ меняются незначительно. Резкое снижение $(BH)_{макс}$ связано с уменьшением выпуклости кривой размагничивания во втором квадранте петли гистерезиса,

которая связана с разрушением одноосной текстуры выделений $\alpha_1$-частиц, полученной при термомагнитной обработке. В случае изотропных образцов пластическая деформация изменяет магнитные гистерезисные характеристики немонотонно. Заметное увеличение остаточной индукции $B_r$ после 12% деформации скорее всего связано с появление одноосной анизотропии $\alpha_1$-частиц, которая при 28% деформации полностью исчезает.

Таблица 1. Магнитные гистерезисные свойства образцов сплава 22Х15К до и после пластической деформации

| Образец | Степень деформации % | $B_r$ Тл | $H_{cB}$ кА/м | $(BH)_{макс}$ кДж/м$^3$ |
|---|---|---|---|---|
| Анизотропный | 0 | 1,4 | 43,7 | 42,0 |
| | 8 | 1,35 | 41,7 | 29,6 |
| | 29 | 1,30 | 41,5 | 23,65 |
| Изотропный | 0 | 0,89 | 28,8 | 9,44 |
| | 12 | 0,97 | 29,0 | 10,2 |
| | 28 | 0,91 | 24,7 | 7,5 |

Механические испытания магнитов, деформированных до степени 28% (изотропного) и до 29% (анизотропного), а также исходных недеформированных образцов, проводили трёхточечным изгибом. Образцы для испытаний вырезали из заготовок вдоль направления прокатки. Полученные данные приведены в таблице 2. Во всех деформированных образцах предел прочности на изгиб ($\sigma_в^{изг}$) выше, чем в образцах без деформации.

Таблица 2. Предел прочности на изгиб образцов сплава 22Х15К до и после деформации

| Образец | Исходный | Изотропный ε=28% | Анизотропный ε=29% |
|---|---|---|---|
| $\sigma_в^{изг}$ | 354 | 1047 | 964 |

Электронномикроскопическое исследование структуры в исходном состоянии выявили наличие модулированной $\alpha_1 + \alpha_2$ структуры с размером сильномагнитной $\alpha_1$-фазы около 30 нм. Исследования структуры деформированных образцов методом оптической микроскопии выявили на поверхности полированного шлифа систему полос локализованной деформации различной толщины. Наряду с макрополосами толщиной около 1 мкм видна регулярная сетка микрополос сдвига, толщину которых можно определить лишь по электронно-микроскопическим снимкам. Расстояние между микрополосами в центре образца, деформированного на 28% составляет 15-20 мкм, а на краю образца плотность и толщина полос локализованной деформации увеличивается. В анизотропных образцах такая локализация деформации приводит к частичному растворению сильномагнитных частиц $\alpha_1$-фазы в полосах сдвига и формированию в них пересыщенного α-твёрдого раствора [1,2], который перемагничивается в слабых полях. При этом между деформационными полосами сохраняются фрагменты с модулированной структурой $\alpha_1 + \alpha_2$, что обеспечивает сохранение заметной величины $H_c$.

**Выводы**

1. В процессе пластической деформации изотропных образцов магнитотвёрдого сплава 22Х15К в высококоэрцитивном состоянии выявлена немонотонная зависимость магнитных гистерезисных свойств от степени деформации. Показано, что увеличение степени деформации до 12% приводит к росту остаточной индукции $B_r$ и максимального энергетического произведения $(BH)_{макс}$. При увеличении степени деформации до 28% происходит снижение этих магнитных свойств.
2. В анизотропных образцах сплава 22Х15К тёплая одноосная пластическая деформация приводит к монотонному снижению $(BH)_{макс}$ при сохранении величины коэрцитивной силы $H_c$.
3. Тёплая пластическая деформация приводит к формированию композитной структуры, состоящей из магнитотвёрдых фрагментов с модулированной структурой, ограниченных полосами деформации, внутри которых происходит растворение исходных фаз и формирование магнитомягкого раствора.
4. Сформировавшаяся после тёплой прокатки композитная структура обеспечивает повышение предела прочности магнитотвёрдого сплава 22Х15К.

*Работа выполнена по государственному заданию № 007-00129-18-00 при финансовой поддержке РФФИ ГФЕН_а 18-58-53047*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Корзникова Г.Ф., Носкова Н.И., Корнева А.В., Корзников А.В. Физика металлов и металловедение, 2004, 98, 1, 119-117.
2. Корзникова Г.Ф., Носкова Н.И., Аксёнов В.И., Корнева А.В., Корзников А.В. Физика металлов и металловедение, 2003, 95, 5, 470-478.
3. Корзникова Г.Ф., Корзников А.В., Шоршоров М.Х. Материаловедение, 2004, 10, 29-33.
4. Yusupov V.S., Milyaev A.I., Korznikova G.F., Korznikov A.V., Kovneristiy Yu.K. Materials Science Forum, 2007, 539-543, 2928-2933.
5. Korznikova G., Bieda-Niemiee M., Korznikov A., Farina M., Sotwiertnia K. Inzynieria Materialova, 2010, 3, 295-298.

**********

## ПОЛУЧЕНИЕ МНОГОСЛОЙНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

**Миронова М.О.**

*Московский государственный технический университет им. Н.Э.Баумана, Москва, Россия*

*mironova-mariya@rambler.ru*

PRODUKTION OF MULTILAYER MATERIALS BASED ON ALUMINUM ALLOYS

Современное авиа- и ракетостроение нуждается в конструкционных материалах, обладающих высокими прочностными показателями и низкими весовыми характеристиками. К материалам, отвечающим таким требованиям можно отнести алюминиевые сплавы, высокопрочные марки которых обладают удельной прочностью сравнимой с удельной прочностью высокопрочных сталей: соответственно 23 км и 27 км [1]. Широкое применение алюминия в промышленности, связано с его большим содержанием в земной коре (~8 %), уникальной совокупностью химических, физических и механических характеристик. Вместе с тем, эксплуатация алюминиевых сплавов в условиях высоких знакопеременных динамических нагрузок предъявляет к ним повышенные требования по ударной вязкости и трещиностойкости. Одним из способов повышения указанных характеристик является технология создания конструкционных слоистых материалов с ультрамелкозернистой структурой методом горячей прокатки [2].

Перспективным подходом, по нашему мнению, является использование высокопроизводительного метода горячей прокатки для создания материалов конструкционного назначения на основе компактных многослойных заготовок. Разработка технологии получения подобных многослойных материалов является задачей достаточно сложной [2,3], однако ее решение открывает возможность синтезировать анизотропные металлические материалы с заданным уровнем свойств.

В МГТУ им. Н.Э. Баумана проводится широкий спектр исследований, посвященных технологии получения супермногослойных материалов из различных сплавов. Результаты исследований показывают, что многослойные ультрамелкозернистые материалы из черных сплавов обладают повышенными прочностными показателями по сравнению с исходными компонентами.

Установлено, что повышенные механические характеристики многослойной композиции 08кп-у8 не снижаются при разупрочняющей термической обработке, обладают пониженным коэффициентом упругости, повышенными в разы характеристиками вибропоглощения[4].

Другим подходом к решению этой задачи является создание многослойной композиции на основе одного мономорфного металла, с использованием ограниченных твердых растворов с высокой концентрацией разных легирующих элементов [5]. Однако дополнительным условием в этом случае, должно быть отсутствие химического сродства между легирующими элементами образующих твердые растворы, и как следствие этого, снижение их межслойной диффузионной подвижности.

В качестве объектов исследования в этом случае, могут быть использованы промышленно выпускаемые алюминиевые сплавы систем легирования Al – Mg и Al – Mn. При этом основные легирующие элементы Mg и Mn имеют незначительную взаимную растворимость и не образуют промежуточных соединений.

Для получения качественной многослойной полосы применяются следующая последовательность операций - подготовка составляющих пакета, сборка пакета, нагрев, прокатка пакета, резка, термическая обработка, отделка, контроль качества готового слоистого металла.

В значительной мере качество прокатываемой полосы зависит от двух операций - подготовка

поверхности слоев и надежное вакуумное капсулирование. В зависимости от типоразмера заготовки применяются капсулы разных конструкций. Это исследовано и освящено в статьях. [6]

Подготовка поверхности необходима для удаления технологической смазки, неметаллических включений. Ювенильная поверхность карточек обеспечивается в процессе нагрева вакуумированных капсул.

При выборе способа очистки алюминиевых пластин надо учитывать следующие требования к процессу - высокая производительность, доступность, возможность глубокой очистки, безопасность для здоровья человека и окружающей среды.

На основании предложенной схемы выбора была изготовлена многослойная композиция, состоящая из двух алюминиевых сплавов АМг3 и АМц. которая в начале обработки имела 100 попеременно чередующихся между собой слоев толщиной 0,5 мм, по 50 каждой марки. По экспериментальному технологическому циклу [5] были получены заготовки листового сортамента толщиной 2 мм. Из полученных заготовок, после окончания технологического цикла были отобраны образцы для проведения механических испытаний (таблица 1).

Таблица 1 - Механические свойства исследуемых материалов

| Наименование материала | E, x10$^3$ | $\sigma_в$ | $\sigma_{0,2}$ | $\delta$ | $\psi$ | НВ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | МПа | | | % | | |
| АМг3*) | 68 | 320 | 170 | 25 | - | 70 |
| АМц*) | 72 | 130 | 50 | 23 | 70 | 55 |
| АМг + АМц | 64 | 236 | 198 | 4 | 9 | 90 |

В результате проведенных исследований было показано, что многослойные металлические материалы могут быть получены не только на основе композиций, состоящих из сплавов с различным кристаллическим строением, но и на основе изоморфных компонентов.

Показано, что в результате однократного технологического цикла в композиции, состоящей из сплавов АМг3 и АМц, формируется ламинарная структура, которая характеризуется равнотолщинным и параллельным расположением слоев в поперечном сечении многослойной заготовки.

Результаты механических испытаний показали, что при одновременном росте условного предела текучести резко уменьшаются характеристики пластичности, что видимо является характерной чертой материалов, имеющих ламинарное строение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1 Сегал В.М., Резников, В.И., Копылов, В.И., Павлик, Д.А., Малышев, В.Ф. Процессы пластического структурообразования металлов, монография - Минск: Наука и техника, 1994. 232 с.

2 Колесников А.Г., Плохих А.И., Комиссарчук Ю.С., Михальцевич И.Ю. Исследование особенностей формирования субмикро- и наноразмерной структуры в многослойных материалах методом горячей прокатки // МиТОМ. 2010. № 6. С. 44-49.

3 Колесников А. Г., Шинкарев А. С. Анализ способов измельчения структуры при получении металлических конструкционных материалов // Наука и Образование. МГТУ им. Н.Э. Баумана. Электрон. журн. 2014. № 11. С. 34–44.

4 Шинкарев А.С., Миронова М.О., Салманов Э.А., Скачков С.Д. Опыт прокатки многослойных листов на основе композиции сталей 08КП и У8 // Наука и Образование. МГТУ им. Н.Э. Баумана. Электрон. журн. 2016. № 9. С. 1–10.

5 Колесников А. Г., Плохих А. И., Миронова М.О. Исследование структуры и свойств многослойных материалов на основе алюминиевых сплавов // Наука и образование: электронное научно-техническое издание, Инженерное образование # 11, ноябрь 2011

6 Колесников А.Г., Плохих А.И., Миронова М.О., Шинкарев А.С. Опыт черновой прокатки многослойных листов в капсулах // Производство проката. 2016. №5. С. 8-12.

**********

# ПОЛУЧЕНИЕ МЕТОДОМ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ ЗАГОТОВОК С МЕЛКОЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРОЙ ИЗ БЕРИЛЛИЕВОЙ БРОНЗЫ БрБ2

**Недашковский К. И.[1] Валиахметов О. Р[2]., Бутрим В. Н[3]., Галеев Р. М[2].,**
**Синельников С. И.[3], Зайцев М. В[1]., Яйляев С. С[1]., Богданов С. Н[3].**
[1] *АО «НПО Энергомаш имени академика В. П. Глушко», Химки, Россия*
[2] *ИПСМ РАН, Уфа, Россия*
[3] *ОАО «Композит», Королёв, Россия*
lns.energomash@yandex.ru

THE PRODUCTION OF BERYLLIUM BRONZE BRB2 FINE-GRAINED STRUCTURE BLANKS USING THE ISOTHERMAL STRAIN METHOD

Nedashkovsky K.I., Valiakhmetov O.R., Butrim V.N., Galeev R.M.,
Sinelnikov S.I., Zaitsev M.V., Yailyaev S.S., Bogdanov S.N.

Temperature-and-speed conditions have been presented of the comprehensive isothermal forging using full-scale beryllium bronze BhB2 blanks of the uniform microstructures throughout the forged pieces and grains no more than 62 μm.

Для изготовления упругих уплотнений турбонасосных агрегатов различного назначения применяют поковки из бериллиевой бронзы БрБ2, которые получают ковкой на молотах из прессованных прутков. Ковка на молотах характеризуется высокими скоростями обработки и неравномерным температурным полем в объёме поковки, что вызывает значительную зональную неоднородность микроструктуры и, соответственно, обуславливает разброс механических свойств в изделии.

В связи с этим представляется актуальной задача поиска технологических решений, позволяющих получить гарантированную, равномерную величину зерна по всему сечению поковки.

Для решения данной задачи были проведены прикладные исследования по оптимизации температурного интервала изотермической деформации и разработки технологических режимов деформации бериллиевой бронзы БрБ2 с использованием метода «всесторонней изотермической ковки» с целью получения в крупногабаритных поковках равномерной микроструктуры с величиной зерна не крупнее 5 балла по ГОСТ 5639-82 (не более 62 мкм).

На первом этапе исследований осадкой призматических образцов размером 10×10×20 мм на испытательной машине Schenck Trebel RMS 100 с нагревательным блоком экспериментально установлено, что горячая деформация бериллиевой бронзы БрБ2 в интервале температур 600-700°С со степенью деформации ≈ 72%, скоростью деформации ≈ $3\times10^{-3}$ $с^{-1}$ сопровождается динамической рекристаллизацией, что приводит к измельчению исходной крупнозернистой структуры материала. Установлена зависимость параметров микроструктуры бериллиевой бронзы от термомеханических режимов горячей деформации.

На втором этапе для обеспечения достаточной величины деформации и прохождения процессов динамической рекристаллизации до их завершения и, соответственно, достижения равномерной структуры во всем объёме металла при горячей деформации крупногабаритной заготовки использовали метод «всесторонней изотермической ковки» (ВИК), разработанный в ИПСМ РАН [1]. В данном методе применяются операции свободной ковки (осадка–вытяжка) заготовки на плоских бойках с многократной сменой направления деформации. При этом заготовка и плоские бойки нагреты до температуры деформации и обработка заготовки близка к изотермическим условиям. Операции осадки и вытяжки осуществляются на низких скоростях деформации в интервале ($10^{-4}$–$10^{-2}$) $с^{-1}$, поэтому термин «ковка» в данном случае является условным. Один цикл деформационной обработки ВИК представляет собой совокупность последовательных операций осадки заготовки в 2-х или 3-х ортогональных направлениях (*x, y, z*) с последующей вытяжкой для придания заготовке исходной формы и размеров. В конце цикла деформирования возникает новое положение оси заготовки.

Описанный цикл ВИК можно воспроизводить, добиваясь полной проработки застойных зон и набирая необходимую степень деформации во всем объёме металла. Многократное повторение циклов ВИК в определенном температурном интервале обеспечивает однородное протекание динамической рекристаллизации и равномерную проработку структуры материала во всём объёме заготовки.

С целью оптимизации температурного интервала деформации ВИК прутковую заготовку из бронзы БрБ2 размером ∅ 40 × 100 мм, предварительно закаленную в воде с температуры 780°С, подвергли трёхкратному циклу ВИК на прессе усилием 6,3 МН со скоростью деформации в

интервале ($10^{-3} – 10^{-2}$) $с^{-1}$ при температуре нагрева заготовки и бойков до 650°С. В процессе выполнения ВИК происходило подстуживание заготовки и бойков: на заключительном третьем цикле ВИК температура деформационной обработки снижалась до ~ 600°С. После проведения ВИК поковку вновь подогревали в печи до температуры 650°С и осаживали по высоте со степенью деформации ε ~75% в диск размером ∅ 80 × 25 мм и охлаждали на воздухе.

Структурные исследования показали равномерный матовый вид макроструктуры диска. Это свидетельствует о том, что материал имеет однородную микроструктуру. В микроструктуре диска наблюдаются равноосные зёрна α - фазы на основе меди размером 7-15 мкм. Частицы вторых фаз (β и γ′) равномерно распределены в медной матрице. Строчечность в расположении частиц вторых фаз отсутствует.

Сформированная в процессе ВИК мелкозернистая структура при последующем нагреве в результате развития метадинамической рекристаллизации вновь укрупняется. После отжига диска при температуре 650°С и выдержкой при этой температуре в течение 20 мин поковка имеет по всему сечению равномерную величину зерна размером 30-35 мкм с незначительной долей зёрен размером 6–8 мкм.

На третьем этапе исследований была изготовлена опытная партия поковок из исходных прессованных мерных прутков размерами ∅120×270 мм (заготовки-биллеты). Деформацию биллетов методом ВИК выполнили на гидравлическом прессе усилием 16 МН, обеспечивающим скоростной диапазон деформации заготовок ($10^{-4}$–$10^{-2}$) $с^{-1}$ в нагреваемых до температуры деформации плоских бойках диаметром 510 мм для обеспечения изотермического режима деформации.

Подвергнутые предварительной закалке с температуры 780°С биллеты нагревали в электропечи до температуры 650°С, затем проводили деформационную обработку методом ВИК на нагретых до температуры 650°С плоских бойках, выполняя три цикла ковки с применением операций осадки в каждом цикле в 2-х ортогональных направлениях. На заключительной операции вытяжки заготовки обкатывали в исходный размер ~ ∅120×270 мм. Затем кованые биллеты подогревали в печи до 650°С и выполняли осадку биллетов по высоте до толщины получаемого диска ~45 мм и диаметром ~280 мм. Осадку проводили на плоских бойках нагретых до температуры 650°С.

Макроструктура темплета осаженного диска ∅ 280×45 мм характеризуется равномерным травлением по всей поверхности макрошлифа, что свидетельствует о равномерности структуры материала в диске. Микроструктура на разных участках темплета является мелкозернистой и микроструктуры в них подобны друг другу. Частицы вторых фаз также распределены равномерно. Это свидетельствует об однородности и равномерности структуры материала в осаженном диске.

Таким образом, изотермическая деформация, проводимая по разработанным в настоящей работе температурно-скоростным режимам, обеспечивает получение равномерной мелкозернистой структуры по всему сечению заготовки в форме диска из бериллиевой бронзы БрБ2, которая соответствует предъявляемым требованиям к подобного вида заготовкам: размер зерна не крупнее 5 балла по ГОСТ 5639-82.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Мулюков Р.Р. Развитие принципов получения и исследование объемных наноструктурных материалов в ИПСМ РАН // Российские нанотехнологии. 2007. Т. 2 (7–8). С. 38–53.

**********

## РАЗРАБОТКА ГИБРИДНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ИЗДЕЛИЙ ИЗ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ СОВМЕЩЕНИЯ АДДИТИВНОЙ ТЕХНОЛОГИИ И ТЕХНОЛОГИИ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ ШТАМПОВКИ

**Петров П.А.[1], Петров М.А.[1], Фомин В.С.[1], Роберов И.Г.[1,2]**

[1]*Московский политехнический университет, Москва, Россия*

*p.a.petrov@mospolytech.ru*

[2]roberov@yandex.ru

DEVELOPMENT OF HYBRIDISED TECHNOLOGY OF ISOTHERMAL FORGING AND ADDITIVE PRODUCTION METHOD FOR ALUMINIUM PARTS MANUFACTURING

Petrov P.,A., Petrov M.A., Fomin V.S., Roberov I.G.

The paper offers a new production route of complex parts made from high strength wrought aluminium

alloys by combination of additive method and isothermal forging. It is expected, that the process allow to overcome the well-known restrictions of each of the process due to high consumption costs.

По данным АО «Объединённая двигателестроительная корпорация» основные проблемы, препятствующие эффективному развитию аддитивных технологий в России, заключаются в следующем:

1) отсутствие серийного производства отечественных материалов для аддитивных технологий;

2) отсутствие технологий неразрушающего контроля изделий, получаемых с использованием аддитивных технологий;

3) отсутствие нормативной базы.

С другой стороны, для эффективного развития и внедрения аддитивных технологий требуется поиск подходящих секторов экономики и современных развивающихся производств, в которых внедрение аддитивных технологий обеспечит:

1) получение экономического эффекта от внедрения новой прогрессивной технологии;

2) получение экономического эффекта от снижения металлоемкости изготавливаемых изделий либо конструкций;

3) сокращение сроков на технологическую подготовку производства;

4) повышение стабильности качества и воспроизводимости технических характеристик изготавливаемых изделий.

В авиационной промышленности, в двигателестроении, в судостроении и других ведущих отраслях для производства ряда элементов и компонентов, например, газотурбинных двигателей, применяются технологические процессы обработки металлов давлением, в которых штамповый инструмент работает в особых условиях и имеет сложную форму.

Под особыми условиями работы будем понимать:

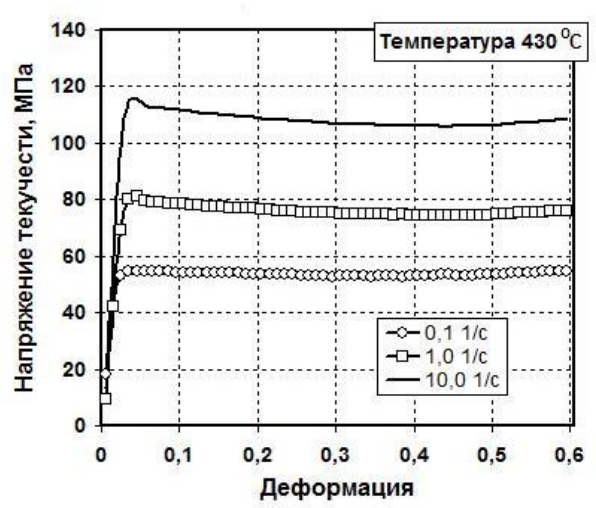
– штамповый инструмент нагревается перед выполнением операции пластического деформирования до температуры от 350 °С до 970 °С (зависит от марки конструкционного материала); в последующем, температура нагрева инструмента поддерживается практически постоянной на протяжении всего периода работы в течение рабочей смены;

– в конструкции штампового инструмента имеются встроенные нагревательные элементы, либо нагревательные элементы, расположенные вокруг штампового инструмента, которые обеспечивают вышеописанный температурный режим работы инструмента;

– в конструкции штампового инструмента имеется система охлаждения, включающая в себя систему каналов для подачи охлаждающей среды, и, тем самым, предотвращающая перегрев материала штампового инструмента.

В указанных условиях может работать только штамповый инструмент, изготавливаемый из теплостойких сталей (например, стали марки 5ХНМ, 5ХНВ, 4Х5В2ФС и т.п.), либо из жаропрочных сплавов (сплавы марки ЖС6У, ЖС6У-ВИ, Инконель и т.п.) [1, 2]. Предельная температура работы данных материалов колеблется в диапазоне от 550 °С до 1000 °С. Штамповый инструмент из теплостойкой стали либо из жаропрочного сплава, как отмечено выше, имеет сложную конструкцию, что приводит к длительной обработке резанием отливок до получения штампового инструмента заданной формы с необходимыми каналами для охлаждающей среды [3, 4] либо нагревательных элементов. Таким образом, изготовление штампового инструмента для изотермической штамповки является затратным производственным процессом.

Поскольку и для аддитивных процессов, и для процессов изотермической штамповки увеличение рентабельности процесса напрямую связано с количеством изготавливаемых деталей, повысить рентабельность мелкосерийного производства сложных деталей из высокопрочных алюминиевых сплавов предлагается за счёт разработки совмещённой (гибридной) технологии изотермической штамповки и аддитивного производства. Он подразумевает получение полуфабриката методом послойного плавления/спекания (например, SLM, EBM, DMLS) и их дальнейшее деформирование в изотермических условиях. Предполагается, что такой подход повысит внутреннюю сплошность детали, полученную после послойного спекания/плавления и, следовательно, увеличит прочностные характеристики конечной детали.




Изотермическая кривая текучести для алюминиевого сплава В95

При разработке такой технологии с применением численного моделирования методами конечных элементов основной трудностью является реологическое описание материала, обычно представленные кривыми текучести (рисунок 1), которые используются программами для моделирования, но с учётом истории предварительной обработки по технологии аддитивного производства. Ниже представлены некоторые стандартные модели сопротивления деформации (модель Хензеля-Шпителя, уравнение (1), модель Джонсона-Кука, уравнение (2), модель состояния Аррениуса, уравнение (3)), применяемые в известных коммерческих программах [5–7].

$$\sigma_i = A\exp(-m_1 T)\varepsilon_i^{m_2}\exp(-m_4\varepsilon_i)\dot{\varepsilon}_i^{m_3}, \quad (1)$$

$$\sigma = \left(A + B\varepsilon^n\right)\left(1 + C\ln\frac{\dot{\varepsilon}}{\dot{\varepsilon}_0}\right)\left(1 - \left(\frac{T - T_r}{T_m - T_r}\right)^m\right), \quad (2)$$

$$\dot{\varepsilon}_i = A\left[\sinh(\alpha\sigma_i)\right]^n \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (3)$$

где $\sigma_i$ – напряжение текучести; $\varepsilon_i$ – деформация; $\dot{\varepsilon}$ – скорость деформации; $R$ – постоянная Больцмана; $T$ – температура деформирования; $Q$ – энергия активации; $A$, $B$, $C$, $\alpha$, $m$, $n$ – коэффициенты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. С.З. Фиглин, В.В. Бойцов, Ю.Г. Калпин, Ю.И. Каплин Изотермическое деформирование металлов. – М.: Машиностроение, 1978. – 239 с.

2. Ю.Г. Калпин Разработка обобщенной теории и технологии объемной изотермической штамповки. Дисс. докт. техн. наук. – М.: МАМИ, 1986. – 352 с.

3. R. Hölker, M. Haase, N.B. Khalifa, A.E. Tekkaya Materialstoday: proceedings, Volume 2, Issue 10, Part A, 2015, 4838-4846.

4. R. Hölker, A.E. Tekkaya Additive manufacture of tools and dies for metal forming, 2017, in Laser Additive Manufacturing: Materials, Design, Technologies, and Applications, chapter 17, 439-464.

5. Руководство пользователя системы QForm VX 8.2. ООО «КванторФорм», Россия, 2017.

6. Руководство пользователя системы DEFORM 2008. Scientific Forming Technologies Co., USA: DEFORM, 2008.

7. Руководство пользователя системы FORGE 2007. Transvalor, 2007.

**********

# ВЛИЯНИЕ РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ НА СТРУКТУРНЫЕ, МЕХАНИЧЕСКИЕ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АУСТЕНИТНОЙ Cr-Ni-Ti СТАЛИ

**Рыбальченко О.В.[1,2], Просвирнин Д.В.[1], Токарь А.А.[1,2], Левин В.П.[1], Тютин М.Р.[1], Рааб Г.И.[3], Ботвина Л.Р. [1], Добаткин С.В. [1,2]**

*[1]Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия*
*[2] Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия*
*[3]Уфимский государственный авиационный технический университет, Уфа, Россия*
*mail.imetran@gmail.com*

EFFECT OF EQUAL CHANEL ANGULAR PRESSING ON STRUCTURAL, MECHANICAL AND FUNCTIONAL CHARACTERISTICS OF THE AUSTENITIC Cr-Ni-Ti STEEL

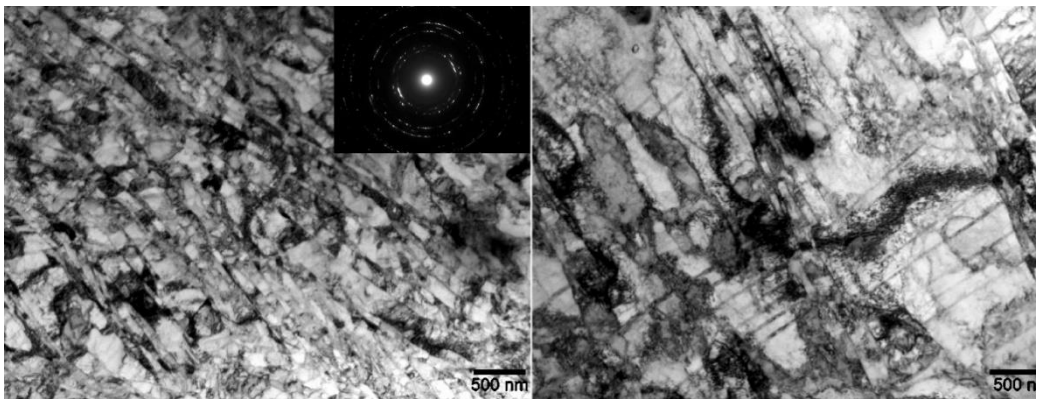
O. V. Rybalchenko[1,2], D. V. Prosvirnin[1], A. A. Tokar[1,2], V.P. Levin[1], M.R. Tyutin[1], G.I .Raab [3], L. R. Botvina[1], S. V. Dobatkin[1,2]

The main effect of grain refinement by severe plastic deformation is not only a significant increase in strength, while retaining sufficient ductility, but also a possible simultaneous improvement of properties under service conditions. The aim of the work is to study the effect of deformation temperature on the structure formation, mechanical and service properties of Cr-Ni-Ti steel after equal channel angular pressing.

Аустенитные коррозионностойкие стали являются одним из наиболее широко используемых материалов благодаря их превосходной коррозионной стойкости и хорошей способности к формоизменению. Тем не менее, низкий предел текучести и плохие антифрикционные характеристики стали являются основными препятствиями ограничивающими её применение. В последнее время большое внимание уделено повышению прочностных характеристик коррозионностойкой стали с использованием различных методов и подходов. Измельчение структуры, являясь одним их эффективных способов повышения прочности, может быть получено интенсивной пластической деформацией (ИПД).

Целью данной работы является изучение влияния интенсивной пластической деформации методом равноканального углового прессования (РКУП) на структуру, механические и эксплуатационные свойства стали 08Х18Н10Т. 08Х18Н10Т является метастабильной аустенитной коррозионностойкой сталью, в которой в процессе интенсивной пластической деформации при комнатной температуре происходит мартенситное превращение. Наличие мартенсита индуцированного деформацией в структуре повышает прочность стали, в тоже время, снижая ее коррозионную стойкость. В данной работе сталь 08Х18Н10Т подвергалась РКУП в 6 проходов при температуре 200 °С, что выше температуры начала образования мартенсита деформации, с целью получения ультрамелкозернистой структуры в полностью аустенитном состоянии в ходе интенсивной пластической деформации.

Выявлено, что в процессе РКУП при температуре деформации 200°С в образцах формируется преимущественно ориентированная зеренно-субзеренная структура с размером структурных элементов 100- 350 нм, с повышенной плотностью дислокаций и двойниками деформации в аустените толщиной 5-10 нм.




а. б.

Рис. 1 - ПЭМ изображения микроструктуры стали 08Х18Н10Тпосле РКУП при Т=200°С (а, б); (б) двойники деформации

Субзеренная ориентированная структура после РКУП при Т=200 °С в стали 08Х18Н10Т значительно повышает прочностные характеристики стали при удовлетворительной пластичности: $\sigma_в$ = 1047 МПа и относительное удлинение δ = 21 %, по сравнению с исходно закаленным состоянием: σв= 605 МПа, относительное удлинение δ = 46 %. Усталостная прочность стали после РКУП при Т=200 °С составляет 656 МПа, против 425 МПа, увеличиваясь по сравнению с исходным состоянием в 1,5 раза.

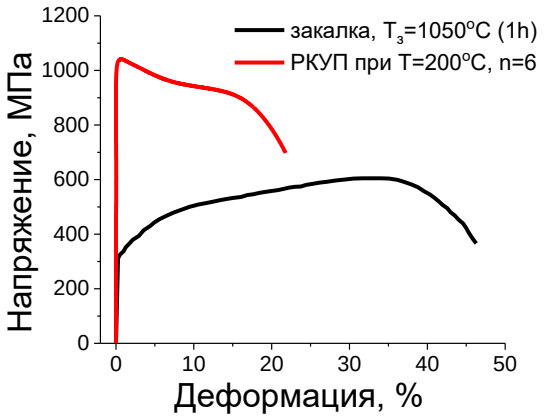



Рис. 2 –Диаграмма растяжения стали 08Х18Н10Т в исходном состоянии и после РКУП в 6 проходов при Т=200 °С.

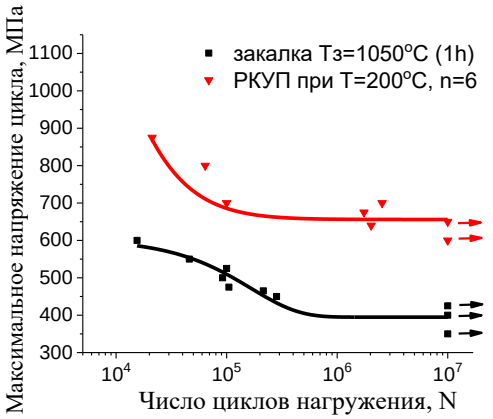



Рис. 3 - Кривые усталости стали 08Х18Н10Т в исходном состоянии и после РКУП в 6 проходов при Т=200 °С.

В результате испытаний были оценены значения условной трещиностойкости $K_Q$ и установлено, что сталь 08Х18Н10Т с УМЗ структурой обладает повышенной (в 2,9 раза) трещиностойкостью по сравнению с закаленным состоянием. В ходе трибологических испытаний выявлено, что интенсивная пластическая деформация стали 08Х18Н10Т методом РКУП не ухудшает антифрикционных характеристик стали.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 16-08-00365) и *Программы фундаментальных исследований Президиума РАН 37 П.* Трибологические испытания и исследования трещиностойкости проводились в рамках государственного задания № 007-00129-18-00.

**********

## МЕХАНИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СТАЛИ 20 ПОСЛЕ РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ

**Тютин М.Р.[1], Ботвина Л.Р. [1], Рыбальченко О.В.[1,2], Просвирнин Д.В.[1], Токарь А.А.[1,2], Рааб Г.И.[3], Добаткин С.В. [1,2]**

*[1]Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия*

*[2] Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия*

*[3]Уфимский государственный авиационный технический университет, Уфа, Россия*

mail.imetran@gmail.com

MECHANICAL BEHAVIOR OF STEEL 20 AFTER EQUAL CHANEL ANGULAR PRESSING

M. R. Tyutin[1], L. R. Botvina[1], O. V. Rybalchenko[1,2], D. V. Prosvirnin[1], A. A. Tokar[1,2], G. I. Raab [3], S. V. Dobatkin[1,2]

The mechanical behavior of steel 20 with the usual and submicrocrystalline (SMC) structure received by equal-channel angular pressing at various number (N=4, 8 and 12) of passes is investigated. The research included static tension, impact strength at the room and lowered temperature, and research of development of zones of plastic deformation. The possibility of increase in static and fatigue durability and also crack resistance in SMC steel 20 is shown.

Исследован комплекс механических свойств стали 20 с обычной и субмикрокристаллической (СМК) структурой, полученной методом равноканального углового прессования (РКУП) при различном числе (N=4, 8 и 12) проходов. Размер структурных элементов полученной после РКУП зеренно-субзеренной структуры составлял 350-400 нм. Исследование включало в себя статическое растяжение, ударный изгиб при комнатной и пониженной температуре, исследование развития зон

пластической деформации методом реплик, а также анализ микрорельефа изломов. Установлено, что увеличение числа проходов РКУП вызывает повышение прочности, но снижение пластичности, снижение коэффициента деформационного упрочнения и повышение предела текучести до значений предела прочности. Отжиг не приводит к существенным изменениям механических свойств. Оптимальным комплексом свойств обладает сталь 20 после 8 проходов и отжига при Т=400°С.

В работе были изучены особенности пластической деформации образцов с СМК структурой после различного числа проходов РКУП. Для этого были проведены испытания на статическое растяжение полированных образцов со снятием поверхностных реплик на различных стадиях деформации. Установлено, что на поверхности образцов при их растяжении образуется сетка из параллельных полос локализованной пластической деформации, наклоненных под углом ~55° к боковой поверхности образца. Причем с увеличением числа проходов РКУП число этих полос растет, площадь зоны пластической деформации снижается. Разрушение образца происходит под углом к оси нагружения по одной из полос деформации. Наиболее ярко этот процесс выражен в образцах после 12 проходов РКУП. При N=4 картина другая: образуется относительно большая пластическая зона с небольшим количеством локализованных полос деформации. Таким образом, в исследуемой стали наблюдается сдвиговая неустойчивость после РКУП, наиболее сильно выраженная в образце с N=12.

В работе показана возможность повышения усталостной прочности стали 20 при испытаниях на повторное растяжение, а также значений трещиностойкости за счет создания СМК структуры методом равноканального углового прессования и последующей термической обработки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 18-08-00321) и *Программы фундаментальных исследований Президиума РАН 37 П.* Исследования трещиностойкости проводились в рамках государственного задания № 007-00129-18-00.

**********

## ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОДИСПЕРСНОГО КАРБИДА БОРА

**Риф А.Э.**[1]

[1]*Томский политехнический университет, Томск, Россия*

nastya.rif@mail.ru

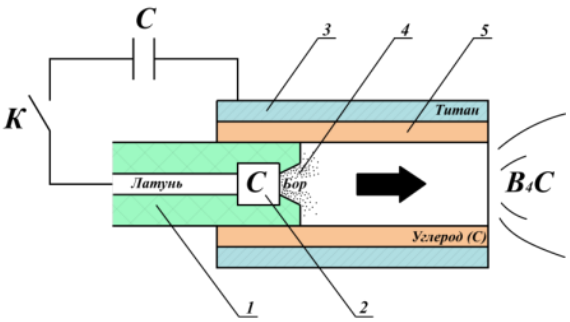
PLASMA-DYNAMIC SYNTHESIS OF NANODISPERSED BORON CARBIDE

**Ключевые слова:** карбид бора, плазмодинамический синтез, коаксиальный магнитоплазменный ускоритель

Карбид бора ($B_4C$) – уникальный функциональный материал, который обладает рядом полезных свойств, таких как высокая твердость (до 49 ГПа), высокая температура плавления (~2350 ℃), легкий вес, способность поглощать нейтроны, химическая и радиационная стойкость, а также он является полупроводником р-типа. Благодаря разнообразию свойств карбид бора является привлекательным материалом во многих отраслях промышленности. [1]

В настоящее время существуют различные физические и химические способы получения нанодисперсного карбида брома, которые отличаются между собой исходными материалами, температурными и временными интервалами, производительностью и чистотой продукта [2]. В данной работе рассмотрен синтез нанодисперсного карбида бора в гиперскоростной струе бор-углеродной плазмы с использованием импульсного сильноточного коаксиального магнитоплазменного ускорителя (КМПУ) с графитовыми электродами [3]. Преимуществами данного способа синтеза дисперсных материалов является универсальность, быстрота протекания процесса (менее 1 мс) и отсутствие необходимости предварительной и последующей обработки материалов.

Принципиальная схема КМПУ показаны на рис.1




1 - латунный хвостовик ЦЭ с изоляцией; 2 – графитовый наконечник ЦЭ; 3 – корпус КМПУ
4 - бор-углеродная перемычка; 5 – графитовая вставка с ускорительным каналом
Рис. 1. Устройство КМПУ

Основными частями КМПУ являются центральный электрод (ЦЭ) с графитовым наконечником и электрод-ствол в виде графитовой цилиндрической вставки с ускорительным каналом (УК) внутри отрезка трубы, выполненной из титана.

Эксперименты по получению дисперсного карбида бора проводились при следующих параметрах: емкость накопителя С=6.0 мФ, зарядное напряжении $U_{ЗАР}$=3.0 кВ, атмосфера – аргон 1 атм., температура 25°С. После проведения эксперимента дисперсный материал собирался с камеры-реактора для последующего анализа методами рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии.

Рентгеноструктурный анализ синтезированного материала показал (см. табл.1), что в составе продукта присутствует рентгеноаморфная фракция с примерным содержанием до 30% масс. Доминирующей фазой по данным рентгенофазового анализа является карбид бора $B_4C$.

Анализ данных сканирующей электронной микроскопии (рис.2) показал, что порошок имеет широкое полимодальное распределение по размерам с явно выделяющимися двумя модами: крупная фракция ~8.0 мкм и мелкая фракция ~200 нм. Все частицы имеют примерно одинаковый контраст на фоне углеродной подложки, так как представляют в основном фазу карбида бора, более плотную, чем графит и другие углеродные структуры. По изображениям относительно крупных частиц более 1.0 мкм можно заключить, что они имеют единую упорядоченную огранку естественного роста кристаллов.

Таблица 1.

| Фаза | ПГ | Содерж. % масс. | ОКР, нм | $\Delta d/d*10^{-3}$ | Параметр решетки теория/эксперимент | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | a | c |
| $B_4C$ | R32m | 92.0 | 45.0 | 0.58 | 5.6050/ 5.7200 | 12.1009/ 12.1070 |
| g-C | P63mc | 3.0 | 30.0 | 2.53 | 2.5294/ 2.5364 | 6.7651/ 6.7642 |
| c-SiC | F43m | 1.0 | 27.0 | 1.74 | 4.3480/ 4.3496 | - |
| c-$B_2O_3$ | P | 3.0 | 30.0 | 0.59 | 10.055/ 10.1651 | - |

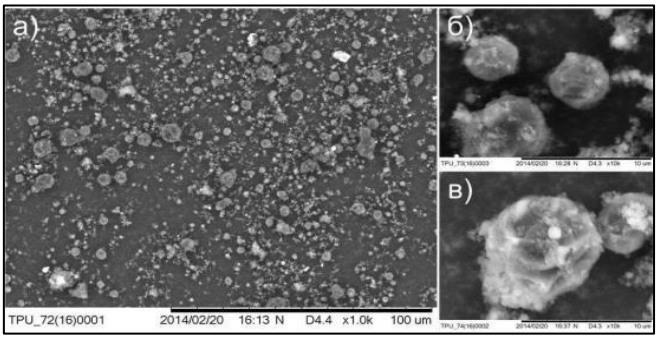



Рис. 2. СЭМ-снимки порошкообразного продукта ПДС при свободном истечении плазменной струи.

На темнопольных снимках просвечивающей электронной микроскопии (рис.3), полученных в дифрагированных пучках, соответствующих отмеченным рефлексам, отчетливо видны свечения отражающих плоскостей в телах частиц.

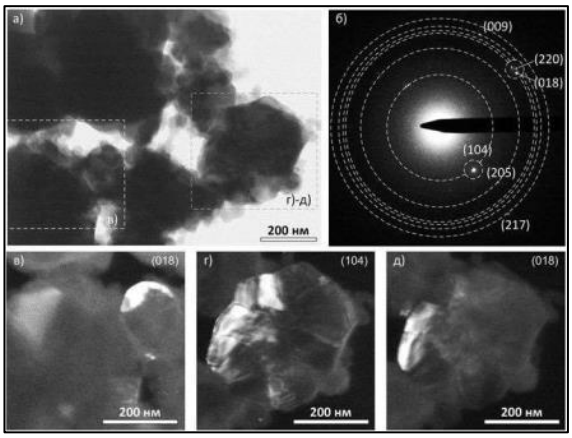



Рис. 3. ПЭМ-снимки продукта ПДС

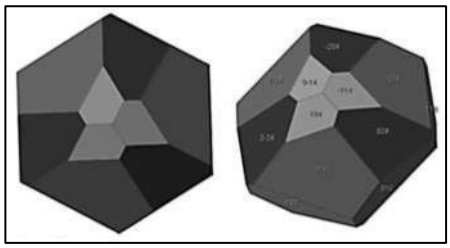


Рис. 4. Форма кристаллов тригонально-ромбоэдрического сингонии

По нашему мнению, изображения сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии рассматриваемого типа кристаллитов хорошо соответствуют теоретическому представлению по морфологии и структуре кристаллитов тригонально-ромбоэдрического сингонии и пространственной группы R3m (рис.4), к которой относится кристаллическая фаза карбида бора $B_4C$.

Таким образом, в данной работе показана возможность плазмодинамического синтеза монокристаллического ультрадисперсного карбида бора с преимущественной тригонально - ромбоэдрического сингонией. Использование простейшей схемы с истечением одиночной плазменной струи в свободное пространство с инертной атмосферой обеспечило максимальную кристалличность и чистоту продукта плазмодинамического синтеза в системе B-C.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. B. Chang, B. L. Gersten, S. T. Szewczyk, J.W. Adams. Characterization of boron carbide nanoparticles prepared by a solid state thermal reaction // Applied Physics A: Materials Science & Processing. – 2007. - Vol. 86, №. 1. - p. 83.

2. П. С. Кислый, М. А. Кузенкова, Н. И. Боднарук, Б. Л. Грабчук. Карбид бора // Киев: Наукова думка, 1988. – 216 с.

3. Nikitin, D., Sivkov, A., Rahmatullin, I., Ivashutenko, A. Synthesis of silicon carbide nanopowders in free flowing plasma jet with different energy levels // Journal of Physics: Conference Series, Volume 830, Issue 1, 4 May 2017, 012120.

**********

## ОЦЕНКА ТЕХНИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ДЕФОРМИРОВАННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДАМИ НЕРАЗРУШАЮЩЕГО КОНТРОЛЯ

**Роберов И.Г., Фигуровский Д.К., Киселев М.А., Грама В.С., Матвеев Д.Б.**

*Государственный научно-исследовательский институт авиационных систем, Россия*

*igroberov@2100.gosniias.ru*

EVALUATION OF TECHNICAL CONDITION OF DEFORMED METALLIC MATERIALS USING NON-DESTRUCTIVE TESTING METHODS

Одним из важнейших аспектов развития современной техники является решение экономических вопросов, в число которых входит снижение затрат на стадиях разработки, производства и эксплуатации. К методам, позволяющим оптимизировать материальные издержки, относится комплексная диагностика технического состояния и прогнозирование работоспособности деталей, узлов и агрегатов в процессе жизненного цикла.

Реализация принципа прогнозирования технического состояния узлов и агрегатов на этапах

жизненного цикла позволяет решать следующие задачи:

- *при разработке и проектировании:* осуществлять оценку обоснованности технических решений на начальных стадиях конструирования, сокращая тем самым сроки и затраты на проектирование, проводить прогнозирование работоспособности и долговечности проектируемых узлов и агрегатов, разрабатывать техпроцессы, обеспечивающие максимальную надежность и долговечность узлов и агрегатов;

- *при производстве:* осуществлять оперативный контроль и своевременную корректировку процессов производства, сокращая тем самым время принятия решений и обеспечивая экономию материалов и энергоресурсов, создавать технические эталоны годных узлов и агрегатов;

- *при эксплуатации:* осуществлять своевременную диагностику текущего технического состояния узлов и агрегатов в процессе эксплуатации, прогнозировать их последующую работоспособность и принимать обоснованное решение о возможности дальнейшей эксплуатации.

Целесообразно использовать принципиально новый подход к мониторингу и диагностике узлов и агрегатов, основанный на объективной оценке технического состояния конструкционных материалов, применяемых при производстве изделий. В этом случае на первые позиции выходят такие факторы, как способность сопротивляться внешним силовым воздействиям, влиянию агрессивной среды, физико-механическая и структурная деградация материала, способность к самовосстановлению и т. п. на протяжении всего жизненного цикла изделия. Наличие данных о количественном и качественном характере контролируемых параметров и их изменении во времени на всех этапах эксплуатации позволяет с высокой степенью достоверности прогнозировать работоспособность узлов и агрегатов. Принципиально важным является получение информации о контролируемых параметрах конструкционного материала в области, соответствующей его преддефектному состоянию.

Обоснованный прогноз работоспособности таких ответственных объектов, как детали, узлы и агрегаты авиационной техники, исключительно важен для оценки надёжности и безопасности с целью предотвращения отказов, аварий и катастроф [1]. Получение исчерпывающей и достоверной информации о техническом состоянии узлов и агрегатов возможно только при использовании комплексного подхода к определению значений параметров, характеризующих состояние конструкционного материала в процессе эксплуатации. Создание системы объективно контролируемых параметров, контроль их изменения в ходе эксплуатации должны осуществляться с использованием неразрушающих методов, базирующихся на различных физических принципах.

Следует отметить, что в процессе эксплуатации авиационных узлов и агрегатов, функционирующих под воздействием сложных схем нагружения, достаточно проблематично выполнять диагностику и прогноз их технического состояния непосредственно на борту летательного аппарата. Это связано с тем, что для измерения показателей технического состояния конструкционного материала авиационных узлов и агрегатов (структура, механические и структурно-чувствительные физические свойства) необходимо применение специальной измерительной аппаратуры, размещение которой на борту не всегда возможно.

Для технической реализации данного подхода целесообразно разработать специальный контрольно-диагностический блок, включающий в свой состав различные средства диагностики. Результаты диагностирования должны выдать оптимальный набор достоверных и максимально информативных сведений о техническом состоянии конструкционного материала узлов и агрегатов, на основании чего формируется эффективный прогноз об их работоспособности.

Технические средства, включаемые в состав контрольно-диагностического блока, должны обеспечивать максимальную достоверность и точность измерения параметров технического состояния конструкционного материала узлов и агрегатов, высокую информативность получаемых фактических данных, максимально возможный доступ в зону контроля измеряемых параметров, достаточно высокую производительность при проведении измерений, относительно невысокую стоимость оборудования и простоту его эксплуатации.

В состав контрольно-диагностического блока должно быть включено средство измерения, основанное на методе рентгеновской дифрактометрии. Метод обладает такими преимуществами, как прямой характер измерения, высокая точность определения остаточных напряжений по сравнению с другими неразрушающими методами, возможность получения данных о фазовом составе материала, простота обслуживания. Благодаря этому он может служить техническим эталоном для тарировки косвенных методов [2]. Данный метод может быть реализован в портативном и радиационно безопасном исполнении. Предлагаемый подход к созданию технологии прогнозирования работоспособности узлов и агрегатов авиационной техники реализуется на основе комплексного

использования взаимно дополняющих прямых методов измерения повышенной точности и косвенных методов измерения повышенной производительности. Алгоритм самого процесса диагностики включает в себя ряд последовательных контрольно-измерительных операций, обеспечивающих объективную оценку технического состояния конструкционного материала узлов и агрегатов.

Одним из примеров реализации описанного подхода является оценка технического состояния образцов трип-стали марки ВНС-9Ш. С применением портативного рентгеновского дифрактометра ДРП было проведено исследование фазового состава образцов, подвергнутых циклическому нагружению, по схеме отнулевого цикла с нагрузкой 4200 кгс с частотой 1 Гц. Определение фазового состава проводилось по соотношению «пик-фон» дифракционных пиков {220} аустенита и {211} мартенсита. Соотношение фаз определялось также металлографическим методом.

Полученные корреляционные зависимости между металлографически определяемыми долями фаз и параметрами соответствующих рентгеновских дифракционных пиков свидетельствуют о надежной корреляции этих параметров, особенно для мартенситной фазы: зависимость между соотношением «пик-фон» рефлекса {211} и металлографически определяемым процентным содержанием мартенсита практически линейна. Наличие указанной корреляции открывает перспективу неразрушающего контроля соотношения фаз методом рентгеновской дифрактометрии.

На основании полученных данных были построены корреляционные зависимости количества фаз и механических свойств (условного предела текучести и предела прочности) стали ВНС-9Ш от числа циклов нагружения, которые должны стать основанием для разработки рекомендаций по прогнозированию ресурса работоспособности изделий из указанной стали в процессе эксплуатации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Авиационные системы. Экспресс-информация. №8 М.: ГосНИИАС, 2018.

2. Определение остаточного ресурса и методы повышения уровня безопасности при эксплуатировании конструкционных материалов в авиации // И.Г. Роберов, А.В. Котелкин, Д.Б. Матвеев, И.С. Леднев / «Современные материалы, техника и технологии» 2016, № 1(4), с.104-113.

**********

## ОСТАТОЧНЫЙ РЕСУРС ПУАНСОНОВ ХОЛОДНОЙ ОБЪЕМНОЙ ШТАМПОВКИ

**Роберов И.Г.[1], Сосенушкин Е.Н.[2], Карнилов А.Ю.[3], Матвеев Д.Б.[1], Фигуровский Д.К.[1], Чекин А.Ю.[1], Яновская Е.А.[2]**

*[1]Государственный научно-исследовательский институт авиационных систем, Россия*

*[2]Московский государственный технологический университет «СТАНКИН», Россия*

*[3]ОАО КАМАЗ Кузнечный завод, Россия*

*igroberov@2100.gosniias.ru*

RESIDUAL RESOURCE OF PUNCHES OF COLD VOLUMETRIC PUNCHING

Развитие методов и средств неразрушающего контроля технических объектов является одной из наиболее актуальных научно-технических задач в ведущих отраслях промышленности [1].

Основным подходом к получению необходимой информации при диагностике металлообрабатывающего инструмента, в частности, штампов, вводимых в эксплуатацию и находящихся в длительной эксплуатации и приближающихся к предельным значениям назначенных показателей ресурса, является организация регулярного контроля за их фактическим техническим состоянием. Это позволяет прогнозировать момент перехода объекта в предельное состояние, при котором его дальнейшая эксплуатация недопустима или нецелесообразна [2].

Целью работы является оценка технического состояния пуансонов холодной объемной штамповки по уровню остаточных напряжений на стадиях их изготовления и эксплуатации. Данные об уровне остаточных напряжений получены с использованием портативного рентгеновского дифрактометра ДРП-РИКОР.

Объектами исследования служили пуансоны 2-го перехода (детали №1,2,3,4 рис.1) для изготовления поршневого пальца автомобиля КАМАЗ. Материал пуансонов – сталь Р6М5 ГОСТ 19265-73, термообработанная на твердость $HRC_э$ 61…63. Направления оцениваемого напряжения - осевое.



Рис. 1. Исследуемые пуансоны

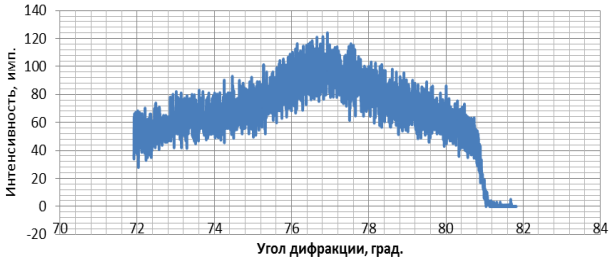


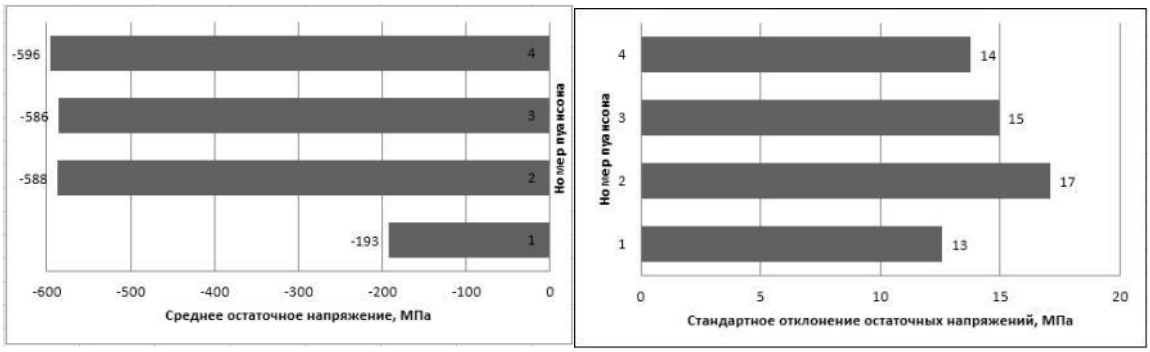

Рис. 2. Вид дифракционного пика от плоскости (211)

Параметры исследования: метод оценки уровня остаточных напряжений - $\sin^2\psi$ при значении углов $\psi$=0° и 40°; излучение - $CrK_\alpha$; дифракционный пик – (211) ОЦК, время экспозиции – 150 с.

Вид пика представлен на рис. 2, максимум лежит в области угла дифракции $\theta$=77°.

Согласно [3], оценка остаточного ресурса пуансонов посуществляется следующим образом. На первом этапе проводят измерения на новом пуансоне, на втором, контрольном этапе измерения проводят на пуансоне, с помощью которого отштампована партия поковок $N_{TC}$, к моменту определения технического состояния штампа. Для каждой контролируемой зоны остаточные напряжения усредняют и определяют соответствующие им стандартные отклонения (СО), причем для нового пуансона стандартному отклонению присваивают значение $CO_0$, а для эксплуатировавшегося пуансона стандартному отклонению - значение $CO_э$, для предельно допустимого стандартного отклонения – значение [СО] на основе статистических данных по результатам измерения группы пуансонов установлено значение, не превышающее $2CO_0$.

В качестве показателя напряженного состояния выбрали среднее по всем измеряемым зонам значение осевого напряжения (далее – среднее напряжение). Оценку стабильности измеряемой величины проводили по значению стандартного отклонения среднего напряжения. На рис. 3 для исследуемых пуансонов показаны значения среднего остаточного напряжения (а) и стандартного отклонения остаточных напряжений (б).




а) б)

Рис. 3. Значения среднего остаточного напряжения (а) и стандартное отклонение остаточных напряжений (б) для выборки пуансонов 2-го перехода

Далее по двум характерным значениям стандартного отклонения $CO_0$, соответствующего количеству отштампованных изделий $N_n = 0$, и $CO_э$, соответствующего количеству отштампованных поковок в момент определения технического состояния штампа $N_{TC}$, определяют линейную зависимость изменения стандартного отклонения от количества отштампованных поковок, затем определяют количество поковок до исчерпания ресурса пуансона $N_p$, соответствующее точке пересечения линейной зависимости с предельно-допустимым уровнем стандартного отклонения [СО], затем определяют остаточный ресурс пуансона как разность $P_o = N_{.p} - N_{TC}$. Рис. 4 иллюстрирует, что остаточный ресурс исследуемых пуансонов лежит в пределах 4000-5000 шт отштампованных поковок.

Многолетние заводские наблюдения за стойкостью пуансонов 2-го перехода при штамповке

поршневого пальца автомобиля КАМАЗ показали, что средняя стойкость пуансонов составляет 5000 шт. Характерным видом выхода из строя является разрушение пуансонов на переходе прямого выдавливания при обратном ходе пресса в местах концентратора напряжений. Производственный опыт подтверждает достоверность определения остаточного ресурса исследуемых пуансонов по предложенной методике.

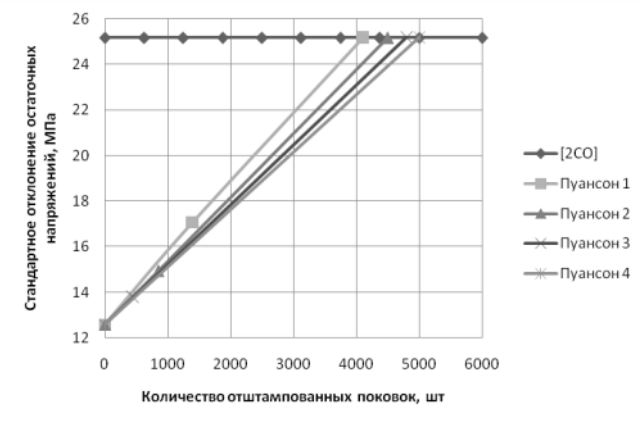



Рис. 4. К определению остаточного ресурса пуансонов 2-го перехода

Таким образом, рекомендуются при проектировании вносить изменения в конструкцию пуансонов, снижающие влияние концентраторов напряжений.

По уровню остаточных напряжений, полученных при использовании портативного рентгеновского дифрактометра ДРП, можно эффективно проводить оценку технического состояния штампового инструмента после изготовления или ремонта, а также определять остаточный ресурс при его эксплуатации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Авиационные системы. Экспресс-информация. №8 М.: ГосНИИАС, 2018.
2. Е.Н. Сосенушкин Прогрессивные процессы объемной штамповки/ Е.Н. Сосенушкин. М.: Машиностроение, 2011. 484 с.
3. Патент №2610821 RU C2 МПК G01N 3.00. Способ оценки остаточного ресурса металлических деталей. И.Г. Роберов, А.В. Котелкин, Е.Н. Сосенушкин и др. Бюл. №5. 15.02.2017.

**********

## ГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ВИХРЕВОЙ СТРУКТУРОЙ, ПОЛУЧЕННЫЕ КРУЧЕНИЕМ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

**Рогачев С.О., Хаткевич В.М.**
*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия*
csaap@mail.ru

HYBRID MATERIALS WITH VORTEX STRUCTURE OBTAINED BY HIGH-PRESSURE TORSION

Rogachev S., Khatkevich V.

The samples of layered metallic hybrid materials with a vortex structure were obtained by the method of high pressure torsion (HPT). The physical basis for the formation of vortex structures in metals at large deformations was considered.

Методом кручения под высоким давлением (КВД) получены образцы слоистых металлических гибридных материалов с вихревой структурой. Рассмотрены физические основы формирования вихревых структур в металлах при больших деформациях.

Известно, что эволюция деформируемого твердого тела является следствием его адаптации к внешнему механическому нагружению [1]. Интересным типом формируемых структур в металлах при их деформации являются «вихревые» структуры. Такие структуры наблюдались при больших, либо при динамических деформациях (например, сварке взрывом) ряда металических материалов [2]. Хорошо известно образование вихрей при гидродинамическим движении жидкости, обусловленное формированием в ней слоев, движущихся с различной скоростью. Авторы работ [2, 3] предполагают

возможность слоистого течения сплошного деформированного металлического тела при выполнении условия неразрывности между слоями, по аналогии с течением жидкости. Последние могут двигаться с различной скоростью ввиду трения поверхности образца с матрицей инструмента (скорость у поверхности меньше, чем в центре). Образование вихрей может возникнуть при столкновении потоков пластического течения слоев, обладающих разными скоростями.

В настоящей работе трехслойные пакеты (сэндвичи) следующих композиций: «сталь / ванадиевый сплав / сталь»; «сталь / циркониевый сплав / сталь» и «ванадиевый сплав / циркониевый сплав / ванадиевый сплав» подвергали деформации методом КВД. Использовали сталь 08Х17Т, а также сплавы V-10Ti-5Cr и Zr-2.5Nb. Трехслойные сэндвичи собирали так, что толщина нижнего слоя каждой композиции составила 0.3 мм, среднего слоя – 0.2 мм и верхнего слоя – 0.5 мм. КВД трехслойных сэндвичей проводили в «лунке» глубиной 0.5 мм, расположенной в нижней вращающейся наковальне, при комнатной температуре при квазигидростатическом давлении P = 6 ГПа и числе оборотов N = 5.

Сдвиговая деформация при КВД всех трехслойных сэндвичей привела к прочному соединению слоев и их существенному упрочнению. На поперечном сечении всех гибридов наблюдалось «перемешивание» слоев и формирование характерной «вихревой» структуры. Формирование «вихревых» структур являлось дополнительным фактором упрочнения материала. Наиболее однородная структура характерна для гибрида «сталь / ванадиевый сплав / сталь».

Слоистую заготовку в условиях высоких давлений можно рассматривать как сплошную, и возникновение турбулентного течения при этом будет происходить более легко [4]. Слои должны обладать различной деформационной способностью, но близкими значениями прочности (твердости). Таким образом, метод КВД позволяет получать ярко выраженные вихревые структуры при обработке слоистых сэндвичей из различных металлов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых-кандидатов наук (№ МК-6239.2018.8).*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Псахье С.Г., Зольников К.П., Дмитриев А.И. и др.* О динамических дефектах вихревого характера в деформируемом материале // Физическая мезомеханика. 2013. Т. 16. № 4. С. 29-37.

2. *Константинова Т.Е.* Эволюция дислокационной структуры металлических систем в условиях высоких давлений // Физика и техника высоких давлений. 2009. Т. 19. № 1. С. 7-29.

3. *Kulagin R., Beygelzimer Y., Ivanisenko Y. et al.* High Pressure Torsion: from Laminar Flow to Turbulence // IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng. 2017. V. 194.

4. *Rogachev S.O., Nikulin S.A., Rozhnov A.B. et al.* Multilayer “Steel/Vanadium Alloy/Steel” Hybrid Material Obtained by High-Pressure Torsion at Different Temperatures // Metallurgical and Materials Transactions A. 2017. V. 48. N. 12. P. 6091–6101.

**********

## MODELING OF TEMPERATURE INFLUENCE ON RESISTANCE TO PLASTIC DEFORMATION OF ELECTROTECHNICAL STEELS IN HOT ROLLING

**Safronov A.A., Belskiy S.M., Chernyj V.A., Mazur I.P.**
*Lipetsk State Technical University, Lipetsk, Russia*
*mazur_ip@mail.ru*

Electrotechnical steels include dynamo and transformer steels, so that to dynamo belong steels with content of silicon from 0.8% to 2.5%, and to transformer - with content of silicon to 4.8% [1].

End electrotechnical sheet steel must satisfy not only the requirements for magnetic properties, but also for geometric parameters, in particular, flatness. From the flatness of the electrotechnical sheet steel, and, respectively, the elements stamped from it, the filling factor of the magnetic circuit depends: the looser the mandrel becomes, the smaller the filling factor, the worse the magnetic properties of the magnetic circuit.

The formation of the flatness of electrotechnical steel sheet begins at the stage of hot rolling, when a hot rolled strip with a thickness of 2.0 to 2.5 mm is rolled from a continuously cast slab in a hot rolling mill, which is a blank for a cold rolling mill.

The rolling force exerts the greatest influence on the elastic deformations of the roller system, and, consequently, on the violation of the uniform distribution of the drawing coefficient over the width of the

rolled strip, and, accordingly, its flatness.

For the correct calculation of elastic deformations of rolling rolls, it is necessary to accurately calculate the hot rolling force, whose dependence on temperature for electrotechnical steels is nonmonotonic.

To study the effect of temperature on the hot rolling force, experimental studies were carried out at the Gleeble-3800 facility at the Częstochowa Polytechnic University (Częstochowa, Poland). The experiments were carried out with steel with two different silicon (*Si*) contents: samples A - 0.43%; samples B - 1.12%; the content of the remaining elements was preserved (except for *Fe*).

The scheme of thermomechanical processing of samples included the following sections:

- sample heating area up to a temperature of 1150 ° C;
- exposure section, 10 min;
- the sample cooling area to the deformation temperature at a rate of 5 ° C/s;
- exposure of the sample before deformation, 5 s;
- sample reduction followed by cooling.

The experiments showed that the dependence of the reduction stress on the reduction deformation for samples A is maximal at T = 900 ° C, and at T = 1100 ° C and 850 ° C are minimal and practically identical.

For samples B, the dependence of the reduction stress on the reduction deformation is maximal at T = 1000 ° C, and at T = 1100 ° C and 850 ° C they are also practically identical, but the dependence is minimal at T = 900 ° C.

Obviously, these features are due to phase transformations. To confirm this experimentally, dilatometric measurements were carried out, which showed the following results: for samples A, the onset of phase transformations corresponded to T = 922 ° C, and the end T = 1116 ° C; with cooling, the beginning corresponded to T = 1001 ° C, the end T <850 ° C (the end temperature of the tests).

For samples B, the onset of phase transformations corresponded to T = 930 ° C, and the end T = 1073 ° C; with cooling, the beginning corresponded to T = 1002 ° C, the end T = 891 ° C.

The microstructure of sample A, obtained at a deformation temperature of 850 ° C, and sample B, obtained at a deformation temperature of 900 ° C, illustrated the dynamics of the development of phase transformations.

The article has been executed within the framework of the state task of the Ministry of Education and Science of Russia (project No. 11.1446.2017 / 4.6 - "Research and simulation modeling of the structure and properties of steels and alloys under hot forming conditions").

*This research has been carried out as part of the project № 11.1446.2017/4.6 of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation.*

BIBLIOGRAPHY:

1. L.B. Kazazhan. Magnetic properties of electrotechnical steels and alloys. Moscow: Science and Technology, 2000, 223 p.

**********

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПРОИЗВОДСТВА МАГИСТРАЛЬНЫХ ПРЯМОШОВНЫХ СВАРНЫХ ТРУБ

**Самусев С. В., Фадеев В. А.**

*Московский институт стали и сплавов, Москва, Россия*

*fdv_viktor@mail.ru*

« STUDY OF PRODUCTION MANUFACTURE OF LONGITUDINAL WELDED LINE PIPES »

В России на заводах АО «ВМЗ», ОАО «ИТЗ», ОАО «ЧТПЗ» и АО «ВТЗ» изготавливают трубы большого диаметра для магистральных трубопроводов по способам JCOE, UOE, Roll-Bending (вальцевая формовка).

В 2013 – 2016 годах на заводах ОАО «ИТЗ» и ОАО «ЧТПЗ» НИТУ «МИСиС» проводил экспериментальные исследования процесса производства сварных газонефтепроводных труб большого диаметра способом JCOE. Особый интерес представляли исследования геометрических параметров трубных заготовок, энергосиловых параметров оборудования при производстве ряда типоразмеров труб с классом прочности К52-К80 (Х60-Х100) (812,8х37,4 мм, 1020х10 мм, 1220х16,5 мм, 1220х17,8 мм, 1420х21,6 мм, 1420х23 мм) на участках кромкогибочного пресса, пресса шаговой формовки, сборочно-сварочного стана и участке экспандирования.

Наряду с этим, проводятся работы по разработке методик расчета режимов технических параметров процессов формоизменения трубной заготовки (ТЗ) по всем основным деформационным участкам линии ТЭСА-1420, отладке и проверке их в производственных условиях заводов.

На участке кромкогибочного пресса (КГП) методика расчета позволяет оценить вероятность гофрообразования, получить параметры кромки при нагрузке и разгрузке по длине участка перехода от нагруженной части к недеформируемому участку, в частности: высоту подогнутой кромки, остаточные радиусы кривизны, координаты точек нагрузки и разгрузки наружного и внутреннего контура. Координаты нагрузки определялись по сложной кривой профиля инструмента, выполненного по эвольвенте, поэтому в расчетах выполняли переход от эвольвенты к многорадиусной схеме, после чего определяли координаты точек после распружинивания. По полученным координатам оценивали выходные параметры: величину подогнутой кромки, ширину плоского участка и ширину участка постоянного радиуса, ширину подогнутой кромки.

На прессе шаговой формовки (ПШФ) методика расчета параметров ТЗ учитывает параметры очага деформации и поэтапное изменение кривизны трубной заготовки по шагам при нагрузке и разгрузке сегментов исходного листа. Исходя из полученных параметров сегментов по шагам (радиусы, углы, длины) выполняли их сборку и определяли координаты фиксированных точек внутреннего и наружного контура заготовки. По полученным координатам точек ТЗ оценивали выходные параметры: величину раскрытия кромок, максимальный вертикальный и горизонтальный размеры ТЗ и характер изменения по всей ширине ТЗ кривизны. Данные параметры определяют величину овализации ТЗ после ПШФ, которую необходимо учитывать на участке сборочно-сварочного стана (ССС).

В ССС учитывали: параметры прикромочного участка, овализацию и зазоры ТЗ, а также припуски на овализацию под наружную и внутреннюю сварку. Выполняли расчет радиусов, длин, углов центрального и периферийного участков ТЗ. На базе этого определяли координаты фиксированных точек ТЗ при нагрузке в очаге деформации с учетом настройки роликовых обойм и после выхода её из сборочно-сварочного стана. По полученным координатам оценивали следующие выходные параметры: вертикальный и горизонтальный размеры ТЗ, кривизну прикромочного участка по шаблону, кривизну по ширине.

При определении геометрических и энергосиловых параметров на участке экспандирования учитывали предысторию напряженно-деформированного состояния (НДС) ТЗ с участков КГП, ПШФ, ССС. При расчетах параметров ТЗ определяли радиусы в произвольных сечениях по толщине стенки трубы, наружный и внутренний диаметры и периметры, выходящую длину трубы и координаты фиксированных точек по торцам ТЗ. На базе проведенных расчетов определяли компоненты НДС и распределение остаточных напряжений по толщине в заготовке после разгрузки профиля. По полученным результатам оценивали следующие выходные параметры ТЗ: периметры, вертикальный и горизонтальный размеры, кривизну прикромочного участка по шаблону и энергозатраты.

В это же период сотрудники кафедры ОМД НИТУ «МИСиС» проводили экспериментальные исследования по моделированию процессов формовки сварных прямошовных труб большого диаметра. Физическое моделирование осуществляется на профилегибочной установке PBT 25 фирмы Profilbiegetechnik AG (Швейцария), которая позволяет моделировать существующие на трубных заводах дискретные процессы формовки труб большого диаметра: UOE, Roll-bending, JCOE. Для экспериментальных исследований разработаны методик, позволяющие моделировать дискретные процессы формовки труб большого диаметра и оценивать полученные результаты.

Гибочная машина состоит из сварного корпуса, на котором крепятся рабочие механизмы, обеспечивающие процесс гибки различных профилей в широком диапазоне усилий. Все валки (два опорных и один гибочный) данной установки выполнены консольно и приводятся во вращение от электродвигателей через цепные передачи. С целью фиксации заготовки на входе и выходе из очага деформации в горизонтальной плоскости в конструкции машины предусмотрены боковые ролики - фиксаторы. Изгиб заготовки может осуществляться либо только за счет начального перемещения гибочного валка, либо за счет протяжки ее между вращающимися опорными валками.

Для исследования процесса формоизменения на образец предварительно наносили разметку, которая фиксировалась фотосъемкой при нагрузке и после распружинивания.

При изгибе трубной заготовки фиксировали в очаге деформации два случая при формовке: полный контакт заготовки с поверхностью гибочного валка, а также отрыв заготовки от гибочного валка (неполный контакт). Указанные виды контактного взаимодействия заготовки и гибочного инструмента характерны как для формовки на прессах так и для «Roll-bending» процесса. Отрыв заготовки от гибочного валка, зависит от величины нажатия гибочного валка (величины обжатия) и

других параметров настройки и должен обязательно учитываться при сборке ТЗ.

При определении геометрических параметров очага деформации ось координат по X проходит через центры опорных валков, а ось Y проходит через центр межосевого расстояния опорных валков. Вследствие симметрии нагруженная заготовка изгибается по дуге окружности.

Для детального анализа формы трубной заготовки в очаге при неконтактном взаимодействии равномерно назначали шесть характерных точек. Способ прогнозирования и формирования качества геометрии, устанавливали по модели обжатия на основе упруго-пластичной деформации [1]. На участке отрыва заготовки от поверхности пуансона по точкам 1-6 рассчитали радиусы формовки четырех участков, проходящих по трем соседним точкам с последующим сдвигом участков от центра до конечной точки участка отрыва. Некоторые особенности режима деформации между листовой заготовкой и пуансоном заключаются в том, что отрывается от пуансона небольшая часть заготовки, которая ранее контактировала с пуансоном, в результате чего получается сложная геометрия [2]. Результаты расчетов по участкам представлены в таблице.

| Точка | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| X , мм | 0 | 17,31 | 34,62 | 51,93 | 69,24 | 86,55 |
| Y, мм | 0 | 1,6 | 6,6 | 13,79 | 21,16 | 30,91 |
| Радиус $_{1\text{-}2\text{-}3}$ , мм | Участок №1- 93,54 | | | - | - | - |
| Радиус $_{2\text{-}3\text{-}4}$ , мм | - | Участок №2 - 154,4 | | | - | - |
| Радиус $_{3\text{-}4\text{-}5}$ , мм | - | - | Участок № 3 - 190,53 | | | |
| Радиус $_{4\text{-}5\text{-}6}$ , мм | - | - | - | Участок № 4 - 337,21 | | |

Проведенные эксперименты позволили разработать модель двухрадиусного изгиба трубной заготовки пуансоном на двух опорах при наличие контактной зоны с пуансоном по центру в свободном двухзональном очаге деформации и получить эпюры напряжений по толщине заготовки для характерных сечений очага; оценить усилия и работу по участкам шагов деформации.

Расчеты работы деформации изгиба по характерным участкам заготовки показали, что при полном контакте необходимо увеличить уровень работы на 20%, а для стадии отрыва заготовки от пуансона - на 32% по сравнению с формовкой по однорадиусной схеме деформации [2]. Эти факторы целесообразно учитывать в реальных производственных условиях с коррекцией на текущий типоразмер трубы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. С.В. Самусев, Г.П. Жигулев, М.М. Скрипаленко и др. // Черные металлы. 2017. №9. С. 73.
2. С.В. Самусев, Г.П. Жигулев, В.А. Фадеев и др. // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2016. Т 59, №3, С. 154.

**********

## УСКОРЕННОЕ МЕГАДЕФОРМАЦИЕЙ БЛИЖНЕЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ В Fe-Cr СПЛАВАХ

**Шабашов В.А., Козлов. К.А., Ляшков К.А., Заматовский А.Е., Сагарадзе В.В.**
*ИФМ УрО РАН, Екатеринбург, Россия*
shabashov@imp.uran.ru

SHORT-RANGE ORDERING IN Fe-Cr ALLOYS ACCELERATED BY MEGADEFORMATION

Shabashov V.A., Kozlov K.A., Lyashkov K.A., Zamatovsky A.E., Sagaradze V.V.

The data on the deformation-induced short-range clustering in the low-concentrated supersaturated BCC Fe-Cr and Fe-Mn alloys are presented. The accelerated clustering occurs as a result of continuous generation of movable point defects.

В исследованиях по влиянию большой пластической деформации на структурно-фазовые переходы и свойства сплавов отмечается кардинальное отличие поведения структуры от равновесного состояния, и, в частности, диффузионное атомное перераспределение при низких температурах. Это может проявляться в аномальном при холодной деформации растворении и выделении фаз в металлических матрицах, либо изменении ближнего порядка. В настоящей работе приведены данные по деформационно-ускоренному ближнему расслоению в низкоконцентрированных пересыщенных ОЦК сплавах Fe-Cr. В закаленных и состаренных сплавах

$FeCr_x$ ($x$ = 12, 20) обнаружено расслоение. При холодной (80-298 К) деформации закаленного и состаренного сплавов происходит уменьшение степени ближнего расслоения. Напротив, после деформации при температурах 473-573 К наблюдается увеличение степени ближнего расслоения. Причина изменения направления превращения и ускорения расслоения состоит в зависимости от температуры деформации конкурирующего с дислокационным разрушением ближнего расслоения в результате непрерывной генерации подвижных точечных дефектов типа межузельных атомов и вакансий. Необходимым условием ускорения процессов расслоения в пересыщенных ОЦК Fe-Cr сплавах является поддержание высокой концентрации точечных дефектов при непрерывном деформационном воздействии.

*Работа выполнена в рамках государственного задания по теме «Структура» №АААА-А18-118020190116-6) при поддержке РФФИ (грант № 18-03-00216).*

**********

## МЕТАСТАБИЛЬНАЯ СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ НЕРЖАВЕЮЩИХ АУСТЕНИТНЫХ СТАЛЕЙ В ПЛАЗМЕ ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА

**Шабашов В.А. [1], Гаврилов Н.В. [2], Козлов К.А. [1], Титова С.Г. [3], Макаров А.В. [1]**

*[1]ИФМ УрО РАН, Екатеринбург, Россия*

*[2]ИЭФ УрО РАН, Екатеринбург, Россия*

*[3]ИМЕТ УрО РАН, Екатеринбург, Россия*

shabashov@imp.uran.ru

## METASTABLE STRUCTURE OF SURFACE LAYERS OF STAINLESS AUSTENITE STEELS IN ELECTRON BEAM PLASMA

Shabashov V.A., Gavrilov N.V., Kozlov K.A., Titova S.G., Makarov A.V.

The structure of the “broadened” austenite of metastable stainless Х19Н8Т and Х17Н8ГТ steels nitrided at 350 °C in electron beam plasma was investigated. In the layer of several tenths of mkm the full $\gamma \rightarrow \alpha$ transition takes place and on the depth of 1-5 mkm the mixture of supersaturated with nitrogen austenite and defective nitride iron phases is formed.

Методом трансмиссионной мессбауэровской спектроскопии совместно с мессбауэровской спектроскопии на электронах внутренней конверсии (КЭМС) и рентгеноструктурным анализом (РСА) исследована структура «расширенного» аустенита метастабильных нержавеющих сталей Х19Н8Т и Х17Н8ГТ, азотированных в плазме электронного пучка. Анализ поверхности пластины Х17Н8ГТ толщиной 600 мкм азотированной при 350 °С с использованием КЭМС обнаруживает в слое нескольких десятых долей мкм практически полный $\gamma \rightarrow \alpha$ переход с сохранением хрома в ферромагнитной $\alpha$-фазе. Формирование $\alpha$-фазы объясняется сдвиговым превращением вследствие релаксации значительных упругих растягивающих аккомодационных напряжений между пересыщенным азотом аустенитом и свободным от азота аустенитом. В слое на глубине 1-5 мкм азотированной при 350 °С стали Х17Н8ГТ формируется структура «расширенного» аустенита, по данным РСА и КЭМС с сильным изменением по глубине концентрации и фазовым составам. Структура состоит из смеси пересыщенного азотом аустенита и нестехиометрических дефектных нитридных фаз железа (с преобладанием конфигурации Fe в окружении трех атомов N).

Азотирование при 500 °С фольги 20 мкм стали Х19Н8Т сопровождается изменением фазового и концентрационного состава на всю глубину с образованием обедненной хромом $\alpha$-фазы, нитридов CrN и $Fe_4N$ и пересыщенного азотом аустенита. Снижение температуры азотирования фольги до 200-400 °С не изменяет основного концентрационного и фазового состава объема фольги, что, предположительно, объясняется ограниченным объемом азотирования и отсутствием градиентов напряжений.

*Работа выполнена в рамках государственного задания по теме «Структура» №АААА-А18-118020190116-6) и проекту №18-10-2-39 Программы УрО РАН.*

**********

## УПОРЯДОЧЕНИЕ В Fe-Ni ИНВАРЕ ПРИ МЕГАДЕФОРМАЦИИ

**Шабашов В.А., Заматовский А.Е., Ляшков К.А., Данилов С.Е., Козлов К.А., Катаева Н.В., Сагарадзе В.В.**

*ИФМ УрО РАН, Екатеринбург, Россия*

*shabashov@imp.uran.ru*

ORDERING IN Fe-Ni INVAR AFTER MEGADEFORMATION

Shabashov V.A., Zamatovsky A.E., Lyashkov K.A., Danilov S.E., Kozlov K.A., Kataeva N.V., Sagaradze V.V.

Warm (473-573 K) deformation of binary $FeNi_{35}$alloy leads to the deformational acceleration of short-range ordering similar to the one obtained as a result of effect of high energy electrons.

Для анализа механизмов воздействия высокоэнергетических частиц на материал могут привлекаться данные по влиянию на структуру большой пластической деформации. В значительной степени это связано с определяющим фактором интенсивных радиационных и деформационных воздействий – насыщением структуры точечными дефектами.

В настоящем исследовании на Fe-Ni сплавах инварного диапазона проведено сопоставление процессов ближнего упорядочения при облучении высокоэнергетическими электронами и большой пластической деформации сдвигом под давлением в интервале температур 373-573 К. Установлено, что холодная (80-298 К) деформация разрушает гомогенный ближний порядок. Напротив, теплая (473-573 К) деформация бинарного сплава $FeNi_{35}$ приводит к изменению магнитной сверхтонкой структуры качественно аналогичному полученному после воздействия высокоэнергетическими электронами в том же температурном интервале. Последнее свидетельствует о деформационном ускорении ближнего упорядочения, обусловленного генерацией точечных дефектов и увеличения их подвижности при температуре.

Проанализировано влияние легирования углеродом Fe-Ni инвара на магнитную структуру и ближнее упорядочение при облучении и деформации.

*Работа выполнена в рамках государственного задания по теме «Структура» №АААА-А18-118020190116-6) и проекту №18-10-2-39 Программы УрО РАН при поддержке РФФИ (грант № 18-03-00216).*

**********

## К ОПРЕДЕЛЕНИЮ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ И ДЕФОРМАЦИОННЫХ ПАРАМЕТРОВ ПРАВКИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЛИСТОВ НА РОЛИКОПРАВИЛЬНЫХ МАШИНАХ

**Шелест А.Е., Юсупов В. С., Перкас М. М., Шефтель Е. Н., Просвирнин В.В.,Акопян К.Э.**

Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН

***shelest99@mail.ru*,**

THE DETERMINATION OF THE GEOMETRIC AND DEFORMATION PARAMETERS OF STRAIGHTENING METAL SHEETS ON ROLL STRAIGHTENING MACHINES

Принцип правки листа (снижения неплоскостности) на роликовых машинах основан на растяжении волокон, находящихся под действием внутренних сжимающих напряжений. При этом искривленные участки многократно изгибаются и перегибаются в обратную сторону, вследствие чего длины волокон металла выравниваются, а сами искривления уменьшаются [1]. На рисунке воспроизведена схема указанного воздействия, когда оси верхней и нижней групп роликов листоправильной машины находятся в разных плоскостях, наклоненных друг к другу таким образом, что в направлении движения листа они образуют расширяющуюся щель.

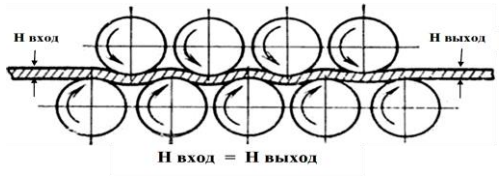



Рис. 1. Схема прохождения листа черезлистоправильную машину

Вопросы моделирования процесса правки листа на роликовых машинах рассматриваются в

работах [2-5]. Знакопеременная деформация при изгибе, как свидетельствует, например, работа [6], оказывает заметное влияние на свойства низколегированных трубных сталей классов прочности К56-К65. Тем самым становится перспективной возможность использования листоправильных машин в качестве *инструмента многократного знакопеременного деформационного воздействия для управления свойствами металлического листа*. При этом, однако, нужно обладать адекватной методикой определения геометрических и деформационных параметров процесса правки. В предлагаемом докладе приводятся некоторые результаты исследований, посвященных разработке такой методики.

Параметры деформации при знакопеременном изгибе в представленной работе рассматривались для нескольких вариантов контакта металлической полосы с роликами: полного, частичного и точечного. Аналогом последнего является изгиб балки на двух опорах под действием сосредоточенной нагрузки, приложенной на середине расстояния между опорами.

В результате анализа взаимного положения полосы и роликов для различных вариантов установлены соотношения, определяющие следующие параметры:

относительная деформация наружного волокна $\varepsilon_{нар} = \frac{H}{2R_{крив}} 100\%;$

истинная деформация наружного волокна $e_{нар} = \ln \frac{R_{крив} + 0{,}5H}{R_{крив}};$

радиуса кривизны $R_{крив} = \frac{\sqrt{(0{,}5L)^2} + \overline{(H-G)^2}}{4\cos\left[arctg \frac{L}{2(H-G)}\right]};$

кривизны нейтральной линии полосы $\rho = (R_{крив})^{-1}$,

где H – толщина полосы; L- расстояние между осями роликов в кассете; G – расстояние между плоскостями, касательными к образующим верхних и нижних рабочих роликов (если G≥0, то между плоскостями существует зазор, если G<0 – перекрытие).

Эксперименты по знакопеременному изгибу листов проводили на прецизионной правильной машине ARKU25/21 (модель EcoMaster2550) с рабочими роликами диаметром *D* = 25 мм при расстоянии между их центрами *L* = 28 мм. В верхней кассете установлено 10 рабочих роликов, а в нижней -11. Машина предназначена для правки листов толщиной от 0.25 до 3.0 мм. Положение нажимных винтов на входе и выходе выводится на цифровые индикаторы с точностью ± 0.01 мм. В качестве модельного материала использовали полосы из никелида титана толщиной 1/4 мм. Результаты экспериментов представлены в таблице.

Геометрические и деформационные характеристики при прохождении полосы толщиной H=1.4 мм через роликоправильную машинуARKU25/21

| | Варианты для случая точечного касания | G, мм | L, мм | $\varepsilon_{нар}$, % | $e_{нар}$ | $R_{крив}$, мм | ρ, $мм^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Полное касание роликов друг друга | - | - 4.29 | 20.71 | - | - | - | - |
| Полное касание деформируемой полосой роликов | - | - 2.61 | 22.39 | 5.3 | 0.052 | 13.2 | 0.076 |
| Частичное касание деформируемой полосой роликов | - | от - 1.78 до 1.4 | от 23.22 до 26.4 | 5.3 | 0.052 | 13.2 | 0.076 |
| Точечное касание роликов деформируемой полосой | 1 | - 1.78 | 23.22 | 4.32 | 0.042 | 16.2 | 0.062 |
| | 2 | 0 | 25.0 | 2.0 | 0.02 | 35.2 | 0.028 |
| | 3 | 0.7 (0.5H) | 25.7 | 1.0 | 0.01 | 70.1 | 0.014 |
| | 4 | 1.05 (0.75H) | 26.05 | 0.5 | 0.005 | 140.0 | 0.0071 |
| | 5 | 1.4 (H) | 26.4 | 0 | 0 | ∞ | 0 |

Полученные результаты хорошо согласуются с данными, приведенными в работе [5], что свидетельствует о возможности применения предлагаемой методики, основанной на модели

точечного контакта листа с роликами, для расчета геометрических и деформационных параметров процесса правки листа при использовании этого процесса в качестве инструмента осуществления контролируемой знакопеременной деформации металлических материалов с целью управления их механическими и функциональными свойствами. При этом можно будет реализовать рекомендуемый в работе [7] учет особенностей формоизменения и упрочнения металла при обработке давлением со знакопеременной деформацией.

*Работа выполнялась по государственному заданию № 007-00129-18-00*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Василев Я.Д., Сафьян М.М. Производство полосовой и листовой стали // Киев: Вища школа, 1975. 191 с.
2. Недорезов И.В. Моделирование процесса правки проката на роликовых машинах // Екатеринбург: АКВА-ПРЕСС. 2003. 256 с.
3. Недорезов И.В. Основные подходы к моделированию процессов правки проката на роликовых машинах / Непрерывные процессы обработки давлением. Труды Всероссийской научно-технической конференции. (Москва, 14-15 апреля 2004 г.) // МГТУ им. Н.Э.Баумана. – М. 2004. 440 с. (С. 179-184).
4. Шинкин В.Н., Барыков А.М. Расчет технологических параметров холодной правки стального листа на девятироликовойлистоправильной машине SMSSiemag металлургического комплекса стан-5000 // Производство проката. 2014. № 5. С. 7-15.
5. Шинкин, В.Н. Расчет технологических параметров правки тонкой стальной полосы на пятнадцатироликовойлистоправильной машине фирмы FagorArrasate // Молодой ученый. 2015. № 10. С. 361-366.
6. Голи-Оглу Е.А., Алистаев А.Н., Гоношенко И.В., Порошков А.В. Влияние параметров холодной знакопеременной деформации изгибом на свойства низколегированных трубных сталей классов прочности К56-К65 // Сталь. 2014. № 2. С.65-70.
7. Богатов А.А., Пузырев С.С. Особенности формоизменения и упрочнения металла при обработке давлением со знакопеременной деформацией // Производство проката. 2013. № 3. С. 2-8.

**********

## ПОЛУЧЕНИЕ АМОРФИЗИРОВАННЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Fe-B МЕТОДОМ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОКИ И ИХ ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ

**Шкодич Н. Ф., Вадченко С. Г., Ковалев Д. Ю., Рогачев А. С.**

*Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А. Г. Мержанова РАН, 142432,г. Черноголовка, Россия*

n.f.shkodich@mail.ru

FORMATION OF AMORPHOUS STRUCTURES AND THEIR THERMAL STABILITY IN Fe–B SYSTEM BY HIGH-ENERGY BALL MILLING

Shkodich N.F., Vadchenko S.G., Kovalev D.Yu., Rogachev A.S.

Partly amorphous $Fe_{84}B_{16}$ alloy was successfully produced during 120 minutes of high-energy ball milling. The evolution in the structure of initial Fe-B during HEBM was elucidated by XRD, SEM. SEM results of mechanically partly amorphized $Fe_{84}B_{16}$ alloys suggest that the material consists of amorphous matrix with an admixture of nanocrystalline (6 nm) inclusions. The DSC measurements for mechanically partly amorphized $Fe_{84}B_{16}$ alloys have revealed the occurrence of heat evolution from the amorphous/crystalline phase transformation in the temperature range 440°C -520°C. TRXRD results for the amorphous to crystalline phase transformation during heating have shown that the crystallization of the HEBM-produced $Fe_{84}B_{16}$ alloy gets started around ~400°C and accomplished in 4-8 s. Our results may turn useful for some technological applications and in designing amorphous bulk materials with unique properties.

Аморфные сплавы (АС) на основе железа обладают высокой магнитной проницаемостью, индукцией насыщения и малой коэрцитивной силой и применяются для изготовления магнитных экранов, магнитных фильтров и сепараторов, датчиков и т.д. [1]. Основным способом их получения является высокоскоростное охлаждение расплава на вращающемся барабане или диске (спиннингование) с применением высокотехнологичного оборудования. АС также можно получить

методом высокоэнергетической механической обработки (ВЭМО) [2,3]. Для получения материалов с необходимыми магнитными свойствами проводят частичную кристаллизацию АС, при этом должны быть выдержаны оптимальные режимы отжига [4]. Протекающая при нагреве аморфных сплавов кристаллизация приводит к изменению их физико-механических свойств и для них существует проблема термической стабильности. Кристаллизацию лент из аморфного сплава $Fe_{84}B_{16}$, полученных методом спиннингования, исследовали в ряде работ [5,6]. Было показано, что переход из аморфного в кристаллическое состояние при нагреве происходит в две стадии. На первой стадии выделяется фаза α-Fe, затем метастабильная фаза $Fe_3B$, которая с повышением температуры разлагается на α -Fe и $Fe_2B$.

Исследования процессов, протекающих при нагреве лент, полученных прокаткой порошков аморфных сплавов, не проводились.

В данной работе для получения сплава Fe-B с аморфной структурой был использован метод ВЭМО продолжительностью не более 120 мин и исследована его термическая стабильность методами дифференциальной сканирующей калориметрии и время разрешающей рентгеновской дифракции.

ВЭМО порошковых смесей Fe-B проводилась в лабораторной шаровой планетарной мельнице “Активатор-2S” в среде аргона при скорости вращения планетарного диска 694 об./мин, скорости вращения барабанов 1388 об./мин. Предварительно смешанная шихта Fe (84 ат.%) + B (16 ат.%) загружалась в барабаны активатора вместе с измельчающими стальными шарами диаметром 7–8 мм в весовом соотношении 20:1 (360 г шаров на 18 г смеси). Продолжительность шарового размола составила до 120 мин.

Результаты рентгенофазового анализа показали, что исходная смесь содержит только дифракционные пики α-Fe, бор - рентгеноаморфый. По мере увеличения времени шарового размола (до 120 минут) наблюдается постепенное уширение дифракционных пиков α-Fe и снижение их интенсивностей. Размер областей когерентного рассеяния (при механическом размоле продолжительностью 120 минут), рассчитанный по Шерреру, без учета влияния микронапряжений, составил 6 нм. По данным сканирующей электронной микроскопии материал состоял из аморфной фазы с включениями нанокристаллических зерен бора.

Переход доли аморфной фазы сплава $Fe_{84}B_{16}$ в кристаллическое состояние исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) при разных скоростях нагрева в режиме линейного нагрева до 500°C.

Результаты ДСК, полученные при нагреве с исходного образца $Fe_{84}B_{16}$ и аморфно/нанокристаллической фазы $Fe_{84}B_{16}$ после ВЭМО (120 мин) с разными скоростями (5, 10 и 25°C/min) показали, что на кривой ДСК исходного $Fe_{84}B_{16}$ каких-либо тепловых эффектов при наргеве до 500°C не наблюдается. На всех кривых ДСК аморфно/нанокристаллической фазы $Fe_{84}B_{16}$ (120 минут ВЭМО) присутствует один основной экзотермический пик, значения температуры и теплового потока которого различны в зависимости от скорости нагрева. При нагреве со скоростью 5 °C/min на кривой ДСК наблюдается небольшой экзотермический пик в области температур ~420°C-440°C, соответствующий переходу доли аморфной фазы $Fe_{84}B_{16}$в кристаллическое состояние. По мере увеличения скорости нагрева до 25°C/min, температурный интервал аморфно-кристаллического перехода в образце $Fe_{84}B_{16}$ смещается в область более высоких температур 440°C -520°C и тепловой эффект реакции возрастает.

Последовательность структурных и фазовых превращений изучалась методом время разрешающей рентгеновской дифракции (TRXRD), позволяющим in situ регистрировать изменение структурного и фазового состояния материала при его нагреве. Идея метода состоит в получении последовательности дифракционных спектров с минимальной временной экспозицией в процессе нагрева материала. Исследования проводились на монохроматизированном медном излучении (λ=0.154184 нм) в геометрии Брегга-Брентано на отражение. Регистрация дифракционной картины велась непрерывно в течение нагрева. Экспозиция единичной рентгенограммы составляла 2 секунды при нагреве ленты, полученной прокаткой механически обработанных порошков $Fe_{84}B_{16}$.

Результаты время разрешающей рентгеновской дифракции показали, что аморфно-кристаллический переход в системе $Fe_{84}B_{16}$ происходит без плавления, а температура начала перехода составляет ~400°C. Приблизительно при 900°C α-Fe переходит в γ-Fe. После охлаждения наблюдается обратный переход γ-Fe в α-Fe. Структурные изменения протекают в течение 4-8 секунд и переход в состояние с совершенной кристаллической структурой связан с ростом наноразмерных кристаллитов, образовавшихся при обработке материала.

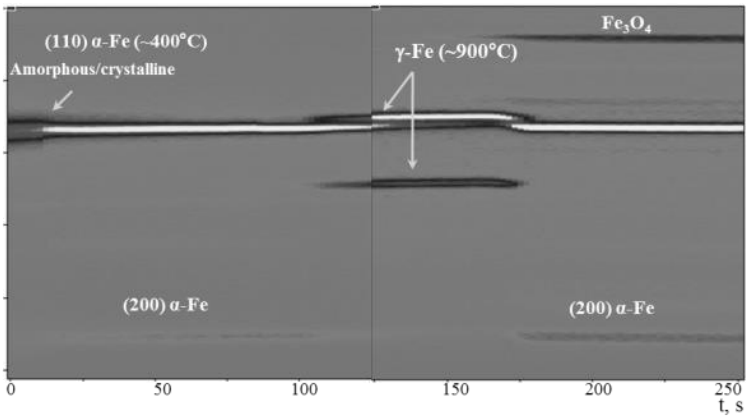



Рис.1- Динамическая рентгегография механоактивированного $Fe_{84}B_{16}$ (120 мин).

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, Соглашение о предоставлении гранта № 16-13-10431*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Zhang Bangwei, Hu Wangyu and Zhu Deqi. Phys. B, 183, 205 (1993)
2. C. Politis. Int. J. Mod. Phys. B, 22, 2905 (2008)
3. N.F. Shkodich, S.G. Vadchenko, A.A. Nepapushev, D. Yu Kovalev, I.D. Kovalev, S. Ruvimov, A.S.Rogachev, A.S. Mukasyan. Journal of Alloys and Compounds 741, 575 (2018)
4. T. Kulik. J. Non-Cryst. Sol. 287, 145 (2001)
5. M.W. Ruckman, R.A. Levy, A. Kessler, R.J. Hasegama. Non-Cryst. Sol. 40, 393 (1980).
6. А. А. Новакова, Т. Ю. Киселева. Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 36, 56 (1995)

**********

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНО-СКОРОСТНЫХ ПАРАМЕТРОВ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ БЕРИЛЛИЕВОЙ БРОНЗЫ БрБ2

**Синельников С. И.[1], Недашковский К. И.[2]**
[1] ОАО «Композит, Королёв, Россия
[2] АО «НПО Энергомаш имени академика В. П. Глушко», Химки, Россия
*info@kompozit.ru*

THE INESTIGATION OF THE TEMPERATURE-AND-SPEED PARAMETERS FOR ISOTHERMAL STRAIN IN THE BERYLLIUM BRONZE BRB2

Sinelnikov S.I., Nedashkovsky K.I

The investigation results have been presented on the temperature-speed parameters for sinking strain in the test beryllium bronze BrB2 specimens as well as the effect thereof on the alloy microstructure.

В настоящее время представляет практический интерес технология изотермической штамповки бериллиевой бронзы БрБ2. Это вызвало необходимость проведения работы по исследованию температурно-скоростных параметров изотермической деформации и их влияния на микроструктуру бериллиевой бронзы БрБ2.

Исследование температурно-скоростных режимов деформации сплава БрБ2 проводили методом осадки цилиндрических образцов в изотермических условиях деформирования. В качестве испытательной машины использована серво-гидравлическая установка Instron LX300, оснащённая нагревательным блоком. Образцы на осадку ∅18×27 мм изготавливали из холоднотянутых прутков. Испытания образцов проведены со степенью деформации от 30% до 80% с шагом 10% при скоростях деформации $10^{-1}$, $10^{-2}$, $10^{-3}$ $с^{-1}$ в интервале температур от 600°С до 800°С с шагом 50°С. Образцы помещали в блок для испытаний, предварительно нагретый до температур деформации, и выдерживали в течение 15-20 мин для выравнивания температуры. После испытаний образцы охлаждали в воде. В качестве смазки использовали порошок нитрида бора.

В процессе проведения испытаний на осадку сплава БрБ2 были выявлены следующие особенности пластического течения материала: 1) во всём интервале температур, степени и скоростей деформации не обнаружено потери устойчивости деформированных образцов; снижение

температуры деформации с 800°С до 600°С не приводит к значительным изменениям в значениях параметра потери устойчивости при осадке; 2) снижение температуры деформации не приводит к образованию трещин на боковой поверхности.

Анализ особенностей пластического течения материала с использованием деформационных карт показал, что: 1) в интервале температур деформации свыше 650°С значение параметра диссипации энергии деформации не снижается ниже 0,4; 2) Наблюдается локальный максимум значения диссипации энергии при температуре деформации 700°С; 3) снижение температуры деформации ниже 650°С приводит к снижению значения интенсивности диссипации энергии до значений не менее 0,25 при скоростях деформации более $2\times10^{-2}$ $с^{-1}$. Величина диссипации энергии, характеризующая прохождение динамической рекристаллизации, в материале с низкой энергией дефектов упаковки находится в области значений 0,3-0,4; для материалов с высокой энергией дефектов упаковки - 0,4-0,5. В связи с этим оптимальными режимами для материала будут области на картах обработки со значениями более 0,4. При этом наименьший размер зерна можно получить в материале при деформации с высокими значениями напряжения течения, максимальное значение которых, при одновременном выполнении условий рекристаллизации, будет при деформации с нагревом до температуры 600 - 650°С, скоростью деформации $10^{-2}$ $с^{-1}$ и степенью деформации 80%.

Результаты расчёта истинных напряжений течения в зависимости от накопленной пластической деформации, скорости деформации и температуры показали, что изменение температуры деформации незначительно влияет на изменение скоростной чувствительности напряжения течения. Увеличение скорости деформации от $10^{-3}$ до $10^{-2}$ и выше приводит к смене деформационного упрочнения на разупрочнение при степени деформации менее 10%. При достижении степени деформации 50% наблюдается упрочнение материала, величина которого снижается при расчёте напряжения течения с учётом вклада трения.

Микроструктура изотермических образцов сплава БрБ2 характеризуется наличием тёмных полей β-фазы на фоне светлых зёрен α-фазы (таблица).

Таблица – Микроструктура изотермически осаженных образцов сплава БрБ2

| Номер образца | Температура нагрева,°С | Степень деформации, % | Скорость деформации, $с^{-1}$ | Характеристика микроструктуры | Размер зерна, балл по шкале ГОСТ5639 |
|---|---|---|---|---|---|
| 21 | 600 | 30 | $10^{-1}$ | Тёмные поля β-фазы на фоне светлых зёрен α-фазы | 10* |
| 22 | 600 | 30 | $10^{-2}$ | Тёмные поля β-фазы на фоне светлых зёрен α-фазы | 10* |
| 23 | 600 | 30 | $10^{-3}$ | Тёмные поля β-фазы на фоне светлых зёрен α-фазы | 10* |
| 24 | 750 | 30 | $10^{-3}$ | Равноосное рекристаллизованное зерно на фоне текстуры деформации. Тёмные поля отсутствуют | 10 |
| 25 | 750 | 50 | $10^{-3}$ | Тёмные поля β-фазы на фоне светлых зёрен α-фазы | 10* |
| 26 | 800 | 30 | $10^{-3}$ | Тёмные поля β-фазы на фоне светлых зёрен α-фазы | 10* |
| 27 | 800 | 30 | $10^{-2}$ | Тёмные поля β-фазы на фоне светлых зёрен α-фазы | 10*-9* |
| 28 | 800 | 50 | $10^{-3}$ | Тёмные поля β-фазы на фоне светлых зёрен α-фазы | 9*-10* |
| 29 | 800 | 80 | $10^{-3}$ | Тёмные поля β-фазы на фоне светлых зёрен α-фазы | 6*-7* |

*-размер зерна α-фазы

Только на одном шлифе образца, деформированного с нагревом под деформацию на 750 $^0$С,

степенью деформации от 30% и скоростью деформации $10^{-3}$ $с^{-1}$, отсутствуют тёмные поля β-фазы: на фоне текстуры деформации наблюдаются равноосные зерна 10 балла. Практически во всех образцах, деформированных с нагревом под деформацию на (600-800) $^0$C, степенью деформации от 30 до 50% и скоростями деформации от $10^{-1}$ до $10^{-3}$ $с^{-1}$, размер зерна α-фазы составляет 9-10 балл. На одном образце, деформированном с нагревом под осадку на 800 $^0$C со степенью деформации 80% и скоростью деформации $10^{-3}$ $с^{-1}$, наблюдается рост зерна до 6-7 балла.

Анализ полученных экспериментальных данных показывает тенденцию к уменьшению размера динамически рекристаллизованных зёрен в сплаве с понижением температуры изотермической деформации. Так при температуре 800 $^0$C, степени деформации 40-60 % и скорости деформации ($10^{-2}$ - $10^{-3}$) $с^{-1}$ размер зёрен составляет 24,2 - 29,0 мкм; при температурах 750 $^0$C и 700 $^0$C при тех же условиях осадки размеры зёрен соответственно составляют 6,5-13 мкм и 7,6-10,4 мкм; при температурах 650 $^0$C и 600 $^0$C, степени деформации 80 % и скорости деформации ($10^{-1}$ - $10^{-2}$) $с^{-1}$ размеры зёрен соответственно составляют 2,7-3,5 мкм и 2,3-2,9 мкм.

Полученные результаты могут быть отправными точками для разработки и опробования опытной технологии изотермической штамповки поковок из бериллиевой бронзы БрБ2 в зависимости от требуемого размера зерна.

**********

## О ДЕФОРМАЦИОННОМ ПОВЕДЕНИИ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО РЕНИЯ ПРИ СДВИГЕ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

**Зайцев Д.В.[1], Панфилов П.Е.[1], Толмачев Т.П.[1,2], Пилюгин В.П.[1,2]**

[1] *Уральский федеральный университет, Екатеринбург;*

[2] *Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург.*

*dmitry.zaytsev@urfu.ru*

ON THE DEFORMATION BEHAVIOR OF POLYCRYSTALLINE RHENIUM UNDER THE HIGH-PRESSURE TORSION

Rhenium exhibits the poor workability due to the anomalously high work-hardening at room temperature. The cause of such deformation behavior is still unclear. Techniques of severe deformation, such as the high-pressure torsion (HPT), could be helpful for the examination of stress accommodation mechanisms in rhenium at room temperature. It was shown that electron-beam melted rhenium under HPT behaves like iridium: it is able to severe deformation despite the huge work hardening.

От большинства ГПУ-металлов рений отличается высокой температурой плавления и аномально сильным упрочнением из-за чего он считается неспособным к пластической деформации необрабатываемым материалом [1,2]. До настоящего времени причины такого поведения рения остаются невыясненными [3,4]. Применение методов интенсивной деформации может позволить аттестовать механизмы релаксации напряжений в этом тугоплавком ГПУ-металле, а значит разработать основы технологии термомеханической обработки рения. Одним из таких методов является сдвиг под давлением в наковальнях Бриджмена (НРТ). В докладе обсуждаются экспериментальные данные по НРТ высокочистого поликристаллического рения электронно-лучевого переплава при комнатной температуре в сравнении с результатами по НРТ тугоплавкого ГЦК-металла иридия [5]. При комнатной температуре оба металла способны выдержать, не разрушаясь, значительную деформацию: рений до 180 град (при микротвердости по Виккерсу в недеформированном состоянии 7 ГПА), а иридий до 360 град (при микротвердости в недеформированном состоянии 5 ГПА), при том, что микротвердость образцов при максимальной деформации достигает 30ГПа и дальнейшее приложение нагрузки приводит к разрушению наковален. При деформации до 180 град, уширения линий на рентгенограммах, снятых с деформированных образцов, не происходит. При больших деформациях в иридии наблюдается уширение рентгеновских линий и формируется наноразмерная блочная структура (около 40 нм). При прокатке на комнатной температуре (осадка от 3% до 15%, когда возникала опасность повреждения валков прокатного стана), поверхность пластины толщиной 1 мм, вырезанной слитка рения, оказывается растресканной. При повторной прокатке, начиная с 3% и шагом в 5% обжатия, распада пластины на части не происходит. Такое поведение указывает на существование в рении альтернативного разрушению канала релаксации механических напряжений – пластической деформации за счет движения

дислокаций. На основании полученных данных можно заключить, что поликристаллический рений способен выдержать значительную пластическую деформацию при комнатной температуре несмотря на сильнейшее упрочнение. Использование технологических приемов, подавляющих развитие трещин в заготовке, может позволить разработать технологию получения рениевого проката и проволоки из слитков электронно-лучевого переплава.

*Работа выполняется при поддержке РНФ (грант № 18-19-00217).*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1 R.I. Jaffee, D.J. Maykuth, R.W. Douglass, Rhenium and refractory Platinum-Group Metals, pp. 383-463, in M. Semchyshen and J.J. Harwood, eds., Refractory Metals and Alloys, AIME Metallurgical Society Conferences, vol. 11 (Interscience, New York, 1961);

2 A.S. Argon, Strengthening Mechanisms in Crystal Plasticity, Oxford University Press, Oxford, 2007;

3 Ч.В. Копецкий, М.М. Мышляев, Н.И.Новохатская, В.А. Юханов, ФММ, 39 (1975) 165-174;

4 J. Kacher, A.M. Minor, Acta Materialia 81 (2014) 1–8;

4 P. Panfilov, A. Yermakov, O.V. Antonova, V.P. Pilyugin, Platinum Metals Rev. 53 (2009) 138-146.

**********

## PHYSICO-CHEMICAL FUNDAMENTALS FOR HIGH-TEMPERATURE SINGLE-STAGE SYNTHESIS OF COMPACT CERAMICS BASED ON ZIRCONIUM NITRIDE

**Ogarkov A.I.[1], Shevtsov S.V.[1], Kovalev I.A.[1], Kannykin S.V.[2], Ashmarin A.A.[1], Shokodko A.V.[1], Prosvirnin D.V.[1], Konovalov A.A.[1], Shokodko E.A.[3], Chesnokov A.A.[1], Chernyavskii A.S.[1], Ievlev V.M.[2,4], Solntsev K.A.[1,4]**

*[1]Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, RAS, Moscow, Russia*

*[2]Voronezh State University, Voronezh, Russia*

*[3]Moscow State University of Civil Engineering (National Research University), Moscow, Russia*

*[4]Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*

*ogarkov_al@mail.ru*

First implemented full nitridation process rolled samples from zirconium in a nitrogen atmosphere at temperatures above and below the peritectic temperature. Experimentally demonstrated the possibility of a one-step synthesis process dense ceramics given shape on the basis of zirconium nitride or composites: a solid solution of the metal (core) – metal nitride (shell); metal – solid solution – metal nitride. The general law of the kinetics of nitridation – two-stage nature of the process: in the first stage it is approximated by an exponential dependence of weight gain versus time (with the formation of the solid solution phase and metal nitride), the second – a linear dependence (metal nitride nitrogen saturation). At temperatures above the peritectic temperature as a result of the full nitridization formed layered microstructure of metal nitride: outer layer (shell) formed crystallites of a few tens of microns in size, internal – with a smaller grain size nitride (core). Features of grain substructure reflect two stages metal nitride formation: first – the process of solid-state endotaxy within the large grains of the metal, which is manifested in the inheritance of the original texture of metal nitride samples; the second process is implemented autoepitaxy nitride of the solid-liquid phase, and there is the emergence of multiple non-oriented nitride phase when the appropriate concentration of nitrogen (> 30%). High-resolution TEM revealed that intragranular nitride structure characterized by a high dislocation density ($5 \cdot 10^{11}$ $cm^{-2}$). Despite the high temperature nitridation process polygonization does not occur; saved "nanostructuring dislocation" in the volume of crystallites detectable under an amplitude (strain) contrast. Hardness of the synthesized samples of ceramics corresponds to the hardness of single crystal samples. Irradiation with high-energy xenon ions does not change the grain ceramic substructure.

*This study was supported by the Russian Science Foundation, project no. 14-13-00925 (Federal state budget funded science institution Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, RAS).*

**********

**HIGH-TEMPERATURE IRON OXIDATION**
**USING THE OXIDATIVE CONSTRUCTING APPROACH**

**Ogarkov A.I.[1], Zufman V.Yu.[1], Shevtsov S.V.[1], Kovalev I.A.[1],**
**Ashmarin A.A.[1], Shokodko A.V.[1], Prosvirnin D.V.[1], Konovalov A.A.[1],**
**Shokodko E.A.[2], Chesnokov A.A.[1], Chernyavskii A.S.[1], Solntsev K.A.[1,3]**
*[1]Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, RAS, Moscow, Russia*
*[2]Moscow State University of Civil Engineering (National Research University), Moscow, Russia*
*[3]Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*
*ogarkov_al@mail.ru*

Iron oxidation by ambient oxygen leads to the formation of the oxide phase (hematite, magnetite, wustite); its growth kinetics is described by a parabolic law. The wustite phase is formed at a temperature exceeding 600°C [1]. Most of the known works concern the corrosion resistance of iron and development of thin films of its oxides. Previously, the authors proposed the oxide development approach based on controlled metal oxidation, which makes it possible to obtain oxide ceramic layers with thickness of more than 1 mm.

The aim of the work is the development of the kinetics and structural-phase pattern of iron oxidation with the use of the oxidative development approach.

High temperature iron oxidation within the oxidative development approach was carried out. It was found that, in the temperature range of 750-850°C, the kinetics of the iron oxidation with the use of the oxidative development approach was described by a parabolic law. The formed compact oxide ceramic has a uniform thickness which reaches 7 mm at 850°C within 14 days. It was found that, with the increase in volume of the initial metallic sample, the rate of the high temperature iron oxidation decreased. The ceramic obtained within 14 days at 850°C was characterized by a laminated structure.

*The work was carried out within the framework of state task no. 007-00129-18-00, I.37. Fundamental foundations of creation of metal, ceramic and composite construction materials with increased complex of operating characteristics, project "Development of fundamental foundations for obtaining promising structural ceramic materials based on transition metal compounds of the titanium subgroup and a vanadium subgroup using the oxidative constructing approach" (Federal state budget funded science institution Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, RAS).*

**********

**HIGH-TEMPERATURE NICKEL OXIDATION**
**USING THE OXIDATIVE CONSTRUCTING APPROACH**

**Ogarkov A.I.[1], Zufman V.Yu.[1], Shevtsov S.V.[1], Kovalev I.A.[1],**
**Ashmarin A.A.[1], Shokodko A.V.[1], Prosvirnin D.V.[1], Konovalov A.A.[1],**
**Shokodko E.A.[2], Chesnokov A.A.[1], Chernyavskii A.S.[1], Solntsev K.A.[1,3]**
*[1]Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, RAS, Moscow, Russia*
*[2]Moscow State University of Civil Engineering (National Research University), Moscow, Russia*
*[3]Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*
*ogarkov_al@mail.ru*

Oxidation of nickel by ambient oxygen in the range of 400-1 200°C leads to formation of a single bunsenite phase; its growth kinetics is described by a parabolic law. Ions of nickel and oxygen diffuse through the crystal lattice of NiO, where the diffusion rate of nickel ions is considerably higher than the diffusion rate of oxygen ions. Earlier, the authors proposed an approach to oxidative constructing based on high-temperature controlled oxidation of metal; this makes it possible to obtain ceramic oxide layers with width of 1 mm. Most of the known works concern nickel corrosion resistance and development of thin films of its oxide. The oxidation process in the high-temperature area is still unstudied (kinetics, ceramic structure, its mechanical properties, influence of geometry and mass of the initial metal sample, etc.).

The aim of the work is to determine kinetic and structural and phase behaviour patterns of high-temperature nickel oxidation.

The kinetics and structural-phase behaviour of the high-temperature oxidation of nickel are considered. It is found that the kinetics of high-temperature oxidation of nickel using the oxidative constructing approach is described by a parabolic law. The resulting compact bunsenite ceramic has a high adhesion to the metal surface. The presence of a gradient penetration of oxide inclusions in the porous structure of metal leads to a blurring of the phase boundary. It is shown that the limiting stage of the nickel oxidation process in the range of 1 250-1 400°C is nickel oxide dissociation with formation of free ions.

*The work was carried out within the framework of state task no. 007-00129-18-00, I.37. Fundamental foundations of creation of metal, ceramic and composite construction materials with increased complex of operating characteristics, project "Development of fundamental foundations for obtaining promising structural ceramic materials based on transition metal compounds of the titanium subgroup and a vanadium subgroup using the oxidative constructing approach" (Federal state budget funded science institution Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, RAS).*

**********

## EFFECT OF IRRADIATION OF TITANIUM, ZIRCONIUM, AND HAFNIUM NITRIDES WITH HIGH-ENERGY XENON IONS

**Ogarkov A.I.[1], Shevtsov S.V.[1], Kovalev I.A.[1], Nechaev A.N.[2], Kannykin S.V.[3], Ashmarin A.A.[1], Shokodko A.V.[1], Prosvirnin D.V.[1], Konovalov A.A.[1], Shokodko E.A.[4], Chesnokov A.A.[1], Chernyavskii A.S.[1], Ievlev V.M.[3,5], Solntsev K.A.[1,5]**

*[1]Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*
*[2]Joint Institute for Nuclear Research, Moscow region, Dubna, Russia*
*[3]Voronezh State University, Voronezh, Russia*
*[4]Moscow State University of Civil Engineering (National Research University), Moscow, Russia*
*[5]Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*
*ogarkov_al@mail.ru*

The purpose of this work is to assess the structural and morphological changes produced in Ti, Zr, and Hf nitrides by irradiation with high-energy xenon ions. The use of xenon ions with this energy, which are not radioactive, makes it possible to simulate the formation of uranium fission fragments. Irradiation produced no changes in the phase composition and lattice parameter of the nitrides. In accordance with SEM images of a free surface of the $TiN_x$ sample before and after irradiation, the radiation-initiated structural relaxation has reached completion. SEM images of a transverse fracture surface of the $HfN_x$ sample after irradiation demonstrate a similar irradiation effect: radiation-induced vacancy generation, vacancy coalescence, and subsequent pore faceting. The surface of open pores has more perfect faceting. The pore size characteristic of $HfN_x$ is an order of magnitude greater than that of $TiN_x$. The pore density in the irradiated $ZrN_x$ sample is roughly the same as in the unirradiated sample. The pore size characteristic of the irradiated $ZrN_x$ is greater than that in the unirradiated sample. This can be accounted for by the fact that the irradiation-induced vacancies diffuse to pores already present in the material, without formation of additional pores. In accordance with cross-section TEM image of the $ZrN_x$ sample after irradiation, the selected area electron diffraction pattern indicates that the ⟨110⟩ orientation of the crystallite is perpendicular to the sample surface ((001) plane of the image). The pores are largely concentrated near the free surface of the sample. Bent extinction contours point to a stressed state. In the near-surface region of the sample, we observed grain boundaries and linear arrays of dislocations forming subgrain boundaries. In accordance with high-resolution TEM image of the irradiated $ZrN_x$ sample, the observed local translational symmetry distortions seem to result from irradiation. With the sample thickness in the range 5-10 nm, the density of such distortions is on the order of $10^{11}$ $cm^{-2}$ . The fact that the observed distortions are unrelated to dislocations, in contrast to those observed in unirradiated $ZrN_x$ samples, suggests that they were produced by high-energy xenon ions.

*This work was supported by the Russian Science Foundation, project no. 14-13-00925 (federal state budget funded science institution Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences).*

# АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ


## A

Abkhalimov E.V., 311
Alekseeva O.A., 178
Alymov M.I., 10
Andreeva A. V., 268, 298
Antropova T.V., 209, 231
Apukhtina T.L., 198
Ashmarin A.A., 505, 506, 507

## B

Baklanova N., 432
Barrat S., 340
Blokhina M.Kh., 198
Bol'shakov A.N., 172
Bondarev A. V., 217
Borisov I.L., 96
Burkhanov G. S., 31
Burkhanov G.S., 30, 82
Buyanovsky I.A., 172

## C

Capon F., 340
Cegan T., 26, 30, 31, 82
Chen Yanyan, 259
Chernyavskii A.S., 505, 506, 507
Chesnokov A.A., 505, 506, 507
Chtchelkatchev N.M., 36
Corthay S., 122
Ćwik J, 64

## D

Dai Yui, 295
Dai Yui  Xu Peng, 15
Dai Yui, Huang Qizhong, 113
Despotuli A. L., 268, 298
Dormidontov N.A., 30
Drápala J., 302
Drulis H., 82

## E

Efimov M. N., 307
Egamov M. Kh., 91
Ershov V.A., 311

## F

Fomicheva L.N., 36

## G

Gak V.V., 375
Gerashchenkov D.A., 321
Gerashchenkova E.Yu., 321
Glukhova Y. S., 94
Grushevenko E.A., 96

## H

Hu Xianglong, 113

## I

Ievlev V.M., 505, 507
Ivanova T.I., 64

## J

Juárez-Meneses M., 384
Jurica J, 31
Juřica J, 82

## K

Kannykin S.V., 505, 507
Kasianenko E.M., 180
Kharkhan N. D., 340
Khyazeva A.A., 96
Kiryukhantsev-Korneev Ph. V., 217
Kolchugina N. B., 31
Kolchugina N.B., 30, 82
Konovalov A.A., 505, 506, 507
Korolev A.P., 198
Koroleva E.Yu., 178
Koshkid'ko Yu., 82
Koshkid'ko Yu. S., 31
Koshkid'ko Yu.S., 30
Koshkid'ko Y.S, 64
Kostiuková G., 302
Kovalev I.A., 505, 506, 507
Kurnosenko S.A., 412
Kursa M., 26, 30, 31, 82
Kutinova N.B., 198

## L

Lebedinskaya A.R., 365
Levashov E. A., 203, 217
Levchenko V.A., 172
Loginov P. A., 203
Lozanov V., 432
Lukin A. A., 31, 82
Lukin A.A, 30

## M

Ma Weidong, 295
Magnitskaya M.V., 36
Makarov A.M., 321
Malysheva G. V., 259
Marycheva A. N., 259
Matveenko V.N., 172
Mikhailova A.B., 30
Minich I.A., 375, 412
Mironova E. Yu., 307
Mishnaevsky L. Jr., 203
Muratov D. G, 307

## N

Naberezhnov A.A., 178
Nacke B., 178
Nechaev A.N., 507
Nikanorov A., 178
Nikitin S.A., 64
Nikolaenko I.V., 384, 385

## O

Ogarkov A.I., 505, 506, 507
Omelchenko A.I., 180

## P

Pie Phu Maung, 259
Pilloud D., 340
Podtynnikov I.A., 96
Ponyaev A. I., 94
Portha N., 340
Prokip V., 432
Prokofev P. A., 31
Prokofev P.A., 82
Prosvirnin D.V., 505, 506, 507

## R

Reyes-Cervantes E., 384, 385
Riumina A.A., 198
Rogacki K., 64
Rubio-Rosas E., 384, 385
Rybin V., 432

## S

Salamatin D.A., 36
Scotnicova K., 26
Sharova O.A., 96
Shcherbakova G.I., 198
Shevtsov S.V., 505, 506, 507
Shokodko A.V., 505, 506, 507
Shokodko E.A., 505, 506, 507
Shtansky D. V., 217
Sidorenko D. A., 203
Silyukov O.I., 375, 412
Skotnicova K., 30, 31
Skotnicová K., 82
Smetana B., 302
Sobol E.N., 180
Solntsev K.A., 505, 506, 507
Storozhenko P.A., 198

## T

Tsvyashchenko A.V., 36
Tsyganova T.A., 209, 231

## U

Utkin A., 432

## V

Vanina P.Yu., 178
Varfolomeev M.S., 198
Vasilev A. A., 307

## Y

Yang Yan, 295

## Z

Zarate-Reyes J.A., 385
Zhigalov D.V., 198
Zhilyaeva N. A., 307
Zivotsky O., 26, 31
Životský O., 82
Zufman V.Yu., 506
Zvereva I.A., 375, 412
Zvonov A.I., 64

## А

Абашев Д.М., 19, 22, 37, 52
Абашева А.А., 54
Абдюханов И. М., 214
Абин Д. А., 140
Авдеенко Е.Н., 136
Аверичев О. А., 458
Аверичева И. Р., 458
Агафонова Г. В., 103
Адаменко Н. А., 103
Адршина Е.А., 419
Айдуллов Р.Н., 56
Акопян К. Э., 453
Акопян К.Э, 469
Акопян К.Э., 498
Аксенов Д. А., 456
Аксенов Д.А., 264
Александров Н.Г., 234
Алексеев М. В., 214
Алексеев Н. В., 272
Алексеев Н.В., 257
Алексеев С. Г., 279
Алексеев С.В., 126, 130, 254
Алещенко А.С., 463
Алибеков С.Я., 370
Алиева Ш.Р., 265
Аликин Д.О., 326
Алымов М.И., 37, 68
Амбарян Г.Н., 266
Анашкина А. А., 380
Анашкина А.А., 138
Андреев В.А., 454
Андреев В.Н., 160
Андреева Н.А., 437
АндрееваН.А., 144
Андрианов Н.Т., 419
Аникин Ю.А., 190
Анищенко И. В., 140
Анкудинов А.Б., 37, 68
Анохин А.С., 419
Антипин Д.М., 433
Антонюк М. Н., 105
Аписаров А.П., 290, 292, 333
Арсентьев М. А., 123
Артёмов В.В., 88
Артюх В.А., 269
Архипов Д.И., 407
Асташов А. Г., 272
Астрединов В.М., 121
Асфандияров Р. Н., 456
Атласкин А.А., 274, 443
Ашиккалиева К.Х., 271

## Б

Баженова О.П., 126, 130, 254
Бажин П. М., 459
Базлов А.И., 29, 450
Байтимиров Д. Р., 343
Бакланова Н.И., 399
Балагуров А. М., 24
Балихин И.Л., 340
Балташ Р.М., 277
Баранов О.В., 157
Баранчиков А.Е., 418
Барбин Н. М., 279
Баринов С.М., 148, 157
Барков К. А., 280, 426
Баскаков В.Н., 156
Баскакова М.И., 100
Басков Ф.А., 193
Бахтеева Н.Д., 143, 276
Бедин С.А., 88
Беканова М. З., 442
Белелюбский Б.Ф., 269
Беленков Е.С., 183
Беленький Д. И., 282, 283
Белич Н. А., 422
Белова И.А., 284
Бердоносова Е.А., 450
Берёзин А.С., 399
Беркутов И.В., 161
Беспамятнова А., 100
Благовещенский Ю.В., 331
Бледнов В.А., 327
Блесман А.И., 397
Блинова Е. Н., 318
Блохина М.Х., 129, 132
Бобриков И. А., 24
Бобровский С.Ю., 42, 202
Богачев В.А., 126, 130, 254
Богачев Е. А., 241
Богданов А.И., 115
Богдановская М.В., 142
Бодян А.Г., 216
Бойнович Л. Б., 310
Бойцова О.В., 336
Болдин М.С., 171, 181, 331
Болотник Н.Н., 222
Болотова Л.К., 112
Болтынюк Е.В., 294
Бондарев А. В., 105
Бондарев А.В., 134
Бондаренко Ю.А., 57
Бордюжин И. Г., 55
Борисов В. И., 382
Борисов Н.И., 100
Боровицкая И. В., 349, 351
Боровицкая И.В., 370
Борщ В.Н., 269
Ботвина Л.Р, 485
Ботвина Л.Р., 484
Братушев Д.Ю., 84
Братчикова И.Г., 373
Бровман Т.В., 461
Бубнёнков Б. Б., 367, 471
Бузенков А.В., 73, 75, 77, 79
Буйневич В.С., 383
Бурканов М.В., 56, 77
Бурханов Г.С., 26, 32, 35, 72, 285, 341, 372, 373, 463
Буряков И.Н., 19, 52, 81
Бутрим В. Н., 480
Бутрим В.Н., 246, 400
Быков П.А., 112
Быкова Е.Н., 125, 287
Быченок В.А., 161

## В

Ваганов Г.В., 99
Вагин В.П., 238
Вадченко С. Г., 500
Валеев Р.А., 56, 57, 73, 75, 77, 79
Валиахметов О. Р., 480
Валиев Р.З., 294
Валиуллин А.А., 27
Валуева А.Д., 433
Варламова С.Б., 400
Василевский П.Н., 191
Василенко Д.Ю., 84
Васильев А.В., 18, 50
Васильев А.Л., 143, 276
Васильев А.Н., 436
Ващенков И. С., 211
Веньгина Д.А., 378, 434, 435
Вербецкий В.Н., 29, 436
Верещака А.В., 253
Вершинин Н.Н., 340
Вершинников В.И., 134
Веселова С.В., 436
Власенко О.В., 130
Власкин М.С., 266
Власова Е.Н., 125, 287
Военнов А.В., 288
Войт Е. И., 450
Волков А.А., 218
Волков В. С., 242
Волков Н.Н., 155, 156
Волкова В. А., 245
Волкова В.А., 134
Волкова Л.И., 155, 156
Володько С. С., 367, 439, 445, 447, 471
Волчёнкова В.А., 144, 437
Вомпе Т.А., 28, 86
Воробьёв А.А., 129, 132
Воротыло С., 233, 252
Воротынцев А.В., 110, 366, 389, 441
Воротынцев В.М., 389, 409, 441
Воротынцев И.В., 110, 274, 410, 430, 443
Вялов А.И., 212

## Г

Габдуллин Р.З., 290
Гавико В.С., 66
Гаврилов Н.В., 473, 497
Гаврючин Е. Ю., 242
Гак В. В., 319
Галеев Р. М., 480
Галкин В.И., 465
Ганичкина К.А., 423
Герасименко А.Ю., 165, 191
Геращенков Д.А., 321
Геращенкова Е.Ю., 321
Глебовский В.Г., 376
Глухова О.Е., 165
Годымчук А.Ю., 277
Голованова Н.А., 24

Головин И.С., 24
Гольева Е. В., 343
Гопалан Р., 66
Горбунов С.В., 373
Гофман И.В., 125, 287
Грама В.С., 488
Грановский А.Б., 202
Грасс В.Э., 227, 335
Грачев Ф.А., 163, 204
Гребенников И.С., 322
Григоревский А. В., 211
Григорович К.В., 144, 182, 437
Григорьева А.В., 265, 348
Гришин И.М,, 223
Гродский А.С., 284
Гуляев П.Ю., 323
Гундеров Д.В., 294
Гурова Г.Г., 325
Гусаков М. С., 395
Гусаков М.С., 167, 182
Гусаров А.А., 144, 437
Гусев А.В., 126, 254

## Д

Давыдов В.А., 296
Давыдова Е.А., 77
Давыдович Д.Ю., 256
Данилов С.Е., 498
Данилова Е.А., 100
Данильченко С. А., 106
Дегтярев В. Ф., 349
Дементьев В.А., 372
Демина В.Д., 126, 254
Денисов В.Н., 246
Денисова К.Н., 436
Дмитриева И.С., 335
Добаткин С.В., 484, 485
Добриянов С.К., 155, 156
Добровольский В.И., 378, 434, 435
Добровский А.Ю., 218
Долматов А.В., 323
Долуденко И.М., 88
Домашевская Э. П., 280, 338, 426
Домашевская Э.П., 299
Донцов А.И., 415
Дормидонтов А.Г., 32
Дормидонтов Н.А., 32, 148
Дробаха Г.С., 304
Дробаха Е.А., 304
Дубровский А.В., 349
Дударев В. А., 305
Дьяконов В.А., 220, 226, 235, 236, 237, 244
Дьячкова Т. В., 343

## Е

Евдокимов П.В., 345
Евсеев П.С., 465
Евстратов Е. В., 447
Егоров А.С., 142
Егоров Р. А., 133
Елизарова Ю. А., 211
Елисеев А.А., 391
Елисеев Ан.А., 118
Елисеев Ар.А., 118
Елоховский В.Ю., 99
Елфимов А.В., 47
Емельяненко А. М., 310
Емельяненко К. А., 310
Емлин Д.Р., 473
Еремин А. Г., 229
Ермишкин В.А., 341
Ёров Х. Э., 418
Ершов А.Е., 108
Ефимов О.Н., 340
Ечин А.Б., 57

## Ж

Железнов В. В., 450
Железный М.В., 29, 47, 62, 449, 450
Желтякова И.С., 150
Жигалина О.М., 88
Жигалов Д.В., 129, 132
Жук А.З., 266
Жук С.Я., 269
Жуков А.А., 222
Жуков Д.Г., 47, 56, 57

## З

Забавин Е.В., 360
Загорский Д.Л., 88, 146, 222
Задорожный В.Ю., 117, 159, 449, 450
Задорожный М.Ю., 159, 450
Заикин С.В., 223
Зайков Ю.П., 290, 292, 333
Зайнулин Ю. Г., 343
Зайцев А.А., 136
Зайцев Д.В., 504
Зайцева М.П., 322
Зайченко О.В., 224
Заматовский А.Е, 496
Заматовский А.Е., 498
Занаева Э.Н., 29
Занин И. Е., 426
Зарипова Л.Д., 27
Зацепин А. Ф., 343
Зверева И. А., 319
Зеленский В.А., 37, 52, 68, 269
Зобков Ю.В., 148
Зубок Е. А., 214

## И

Иванов А.В., 336
Иванов В. В., 382
Иванов В. К., 418
Иванов В.С., 142
Иванов Е.В., 142
Иванова Е.Н., 226
Иваночкин П. Г., 106
Иванькова Е.М., 99, 125, 287
Ивков С. А., 280, 338
Ивков С.А., 299
Игнатова К.И., 326
Икорников Д.М., 188, 190
Ильинский А. В., 133
Иордан В.И., 323, 327, 329
Иордан Ю.В., 256
Исаева Н.В., 331
Исаков А.В., 290, 292, 333
Истомин П.В., 227, 335
Истомин С.Я., 433
Истомина Е.И., 227, 335

## К

Кабачков Е. Н., 340
Кадач М.В., 223
Кадырбаев А.Р., 372
Казакевич П.В., 423
Казенас Е.К., 144, 437
Казуров А. В., 103
Калашников И.Е., 112
Калошкин С.Д., 159, 449, 450
Камалов А.Д., 226, 235, 236
Каменецких А.С., 176
Камзин А.С., 27
Каминская Т.П., 72
Камынин А. В., 23, 65
Камынин А.В., 22, 81
Камышев А.Б., 253
Канныкин С.В., 143, 276
Капланский Ю. Ю., 250
Каргин Ю.Ф., 128, 215, 428
Карелин Р. Д., 453
Карелин Р.Д., 454, 468, 469
Карелин Ф.Р., 469
Карнилов А.Ю., 490
Карпачева Г.П., 43, 45
Касимцев А. В., 367, 439, 445, 447, 471
Касимцев А.В., 167
Катаева Н.В., 498
Катин И.В., 112
Каширцев В.В., 292, 400
Каширцев В.Н., 400
Квач А. А., 362
Кийко В.М., 150
Ким К.А., 128, 215
Кириллов И. А., 65
Кириллова В.М., 341, 372
Кирюханцев-Корнеев Ф.В., 48
Киряков А. Н., 343
Киселёв В.Г., 288
Киселев М.А., 488
Киселёва А. К., 345
Киселева Л. В., 211
Киселева Н. Н., 11, 305
Клёнова А.О., 284
Клюева Е.С., 346
Клямкин С.Н., 450
Кляцкин А.С., 246
Кобелева Л.И., 112
Ковалев Д. Ю., 500
Коваленко Л. В., 316
Козаков А.Т., 299
Козлов К.А., 497, 498
Козлов. К.А., 496
Колесников Е.А., 348
Колмаков А.Г., 97, 100, 112, 260
Колмакова А.А., 100
Колобылина Н.Н., 143, 276
Колодкин Д.А, 66
Колодкин Д.А., 84
Колодяжный М.Ю., 57
Колокольцев В. Н., 349, 351
Коломийцев И.А., 228
Колосов В.Н., 353, 355, 357
Кольчугина Н.Б., 26, 32, 35
Комарьков Д.В., 24, 54
Комиссаров А.А., 117

Комлев В.С., 148, 157
Кондратьев Д.М., 167
Кондрашина К.А., 410, 430
Конев С. Ф., 343
Кононов М.А., 285
Коняшин И.Ю., 136
Копытов М.А., 277
Корепанов В.И., 402
Коржов В.П., 108, 150
Корзникова Г.Ф., 476
Кормильцева М.Ф., 134
Корнеева Н.В., 169
Королёв А.П., 129, 132
Королев Д. В., 75
Королев Д.В, 79
Королев Д.В., 73, 77
Коротицкий А. В., 445
Коршунов К.В., 360
Котванова М.К., 417
Котовщиков И.О., 134
Кошельков И.И., 244
Кошкидько Ю.С., 26, 35
Крапошин В.С., 60
Краснов И.О., 133
Кривцова Н.С., 119
Крутских Н.А., 370
Кручков С.В., 223
Кубанкин А.С., 376
Кудинов В.В., 169
Кузнецов Н. Т., 413
Кузнецов П.А., 13
Кузьмин И.И., 406
Кузьмина Н.А., 57
Кузьмичев М. В., 133
Куксин А.В., 191
Кулагин В.П., 341
Куликов А.Д., 110, 441
Купцов К. А., 175
Куриленко К.А., 393
Куркин Е. Н., 340
Курочка К.В., 326
Курявый В. Г., 362
Кусков К.В., 407
Кутинова Н.Б., 119
Кучумов В.А., 54

## Л

Ладыко М. А., 229
Лазаренко Г.Ю., 269, 469
Лазоренко Г.Ю., 52, 476
Ланцев Е.А., 171, 181, 331
Лаптев М.В., 333
Ларин С.В., 218
Ларионов М.Д., 260
Ларионов Н.В., 248
Латухина Н.В., 423
Лахин А. В., 200, 239
Лахин А.В., 174, 224
Лаченков С.А., 285
Левашов Е. А., 105, 175, 233, 252
Левашов Е.А., 134, 136, 188, 250
Левин В.П., 484
Левкова Ю.В., 133
Левыкина А.Г., 469
Лемешева М.В., 134
Леонов А. В., 395
Лещев К.А., 372
Лизунова А. А., 382
Литвинова И. С., 272
Литвинова И.С., 257
Логачев И. А., 229, 395
Логачев И.А., 167, 193, 397
Логачёв И.А., 182
Логачева А.И., 188, 193, 246, 397
Логачёва А.И., 167
Логинов П.А., 252
Лозанов В.В., 399
Локтионова О. Е., 280
Ломов А.А., 88
Ломтев Д.В., 174
Лузгин Д.В., 117, 159
Лукашин А.В., 118
Лукин А. А., 70
Лукин А.А., 26, 35, 60
Лысенков А.С., 28, 128, 215, 428
Люблинский И. Е., 229
Люлин С.В., 218
Ляшков К.А., 496, 498

## М

Магнитский И.В., 243
Магомедов Т. М., 282, 283
Мазур И.П., 469
Майоров В. Ю., 450
Макаревич А. М., 336
Макаревич О.Н., 336
Макаров А.В., 497
Макаров А.М., 321
Макаров Д.А., 110, 366, 389
Маклаков С.А., 42
Маклаков С.С., 42
Максимкин А.В., 117
Макулова В.С., 284
Макушев С.Ю, 314
Макушев С.Ю., 92
Малашенко В.В., 366
Малышев В.М., 409
Малышева Г.В., 259
Манакова О. С., 175
Марков А.Н., 389, 441
Маркова Г. В., 367, 471
Маркова Г.В., 346
Мартынова Н.А., 369
Марычева А. Н., 259
Масляев С. А., 349
Матвеев Д.Б., 488
Матреничев В.В., 99
Махина Д.Н., 246
Маховская Ю.Ю., 222
Медведев Д.А., 246
Мезрин А.М., 101, 197
Мельников В.Н., 86
Мельникова И.С., 128, 215
Мельникова Н.В., 326
Менушенков В. П., 40
Менушенков В.П., 47, 62, 83
Меньшаков А.И., 473
Милов Ю.В., 32
Милосердов П.А., 428
Милькин П.А., 345
Миляев И.М., 52
Миляев И.М., 19, 22, 28, 37
Миляев И.М., 68
Миляев И.М., 86
Миляев И.М., 476
Минич Я. А, 319
Минкова И. О., 40
Минкова И.О., 62
Миньков К.Н., 101, 197
Миронихин А.Н., 249
Миронов В.В., 155, 156
Миронова М.О., 478
Мирошниченко М.Н., 353, 355
Митина Н.А., 155, 156
Митяшин С.А., 363
Михайлов Б.П., 341, 370, 372
Михайлова А.Б., 370
Михайловский К.В., 183, 185
Михаленко И.И., 373
Мишуков А.В., 193
Мишунин М.В., 376
Могутов Т.С., 134
Моисеева Н.С., 73, 75, 77, 79
Мокрушин В.В., 360, 363
Моргунов Р.Б., 73, 75, 77, 79
Морозов А.В., 101, 197
Морозов И.А., 176
Морозов И.В., 378, 435
Морозова П.А., 391
Московских Д,О., 379
Московских Д.О., 407
Моторнова М. С., 380
Мукасьян А. С., 404
Мукасьян А.С., 379, 383
Муравьева Т.И., 146, 222
Мурадова А.Г., 322
Мурашов А.А., 331
Мыльников Д. А., 382
Мягкова Л.А., 99

## Н

Набоко А.С., 42, 202
Надуткин А.В., 227, 335
Назарова М.Н., 102
Назарычев В.М., 218
Нарский А.Р., 57
Насакина Е.О., 100
Недашковский К. И., 480, 502
Нелюб В.А., 179
Непапушев А.А., 379, 383, 407
Николаев В.С., 134
Николаенко М.А., 163
Николайчик Ю.А., 153
Никольский А.В., 299
Никулин В. Я., 351
Никулин В.Я., 370
Никулин И.С., 376
Никулин С.А., 139
Новиков А. В., 233
Новиков Е. С., 106
Нохрин А.В., 171, 181, 331

## О

Оганян Н.Г., 378, 434, 435
Озкан С.Ж., 43, 45
Опарина И.Б., 97
Оплеснина Е.С., 335
Опра Д. П., 450
Орлов В.М., 355, 357
Орлов Н.К., 345
Осадченко С.В., 220
Осипов А.В., 42, 202
Осипов В.В., 386

Осипов М. А., 140

## П

Павлов М.Д., 449
Павлова С.С., 417
Палачева В. В., 24
Панфилов П.Е., 504
Панченко Ю.А., 323
Пастушенков Ю. Г., 70
Пахило-Дарьял И.О., 257
Пацера Е. И., 250
Пенкина Т.Н., 144, 437
Перевезенцев В.А., 160
Перевислов С.Н., 128, 215
Перегудова Е. Н., 351
Перегудова Е.Н., 370
Перелома И.С., 157
Перкас М. М., 454, 498
Перкас М.М., 468
Пермякова Е. С., 394
Петриев И. С., 387
Петров Д.А., 42
Петров М.А., 481
Петров П.А., 481
Петрова Н.Н., 146
Петровский П.В., 182
Петухов А.Н., 110, 274, 366, 389, 409, 410, 441, 443
Петухов Д.И., 118, 391, 393
Пилюгин В.П., 504
Пименов В.Н., 86
Пискорский В.П., 73, 75, 77, 79
Пиянзина К.И., 226, 237
Погожев Ю. С., 233
Погожев Ю.С., 134
Погребенков В.М., 411
Подгорбунский А. Б., 450
Подкопаев А.В., 425
Подкорытов К.И., 84
Покровский С. В., 140
Политова Г.А., 72
Полозов В.И., 42
Полонянкин Д.А., 397
Полухин С. Н., 351
Пономарев В. А., 394
Пономарев К.А., 243
Попов А.А., 171, 181
Попов А.Г., 66, 84
Поротников Л.К., 288
Портной В. К., 395
Постников Д.В., 397
Потанин А. Ю., 214, 233
Потапкин П.А., 182
Поярков А.А., 118
Пресняков М.Ю., 227
Прокип В.Э., 399
Прокопенко А.В., 218, 234
Прокофьев П.А., 26
Прокошкин С.Д., 468
Прокунин С.В., 378, 434, 435
Пронин Б.Ф., 220, 226, 235, 236, 237
Пронин И.Б., 243
Просвирнин В. В., 453
Просвирнин В.В., 498
Просвирнин Д.В., 260, 484, 485
Просунцов П.В, 183
Просунцов П.В., 185
Протасов А.В., 66
Прохорова Т.Ю., 353
Пруцков М.Е., 476
Путляев В.И., 345
Пучков Г.В., 206
Пье Пху Маунг, 259

## Р

Рааб Г. И., 456
Рааб Г.И., 264, 484, 485
Разина А.С., 141
Рахматов Ш.М., 83
Ребиков Е.М., 400
Редькин А.Н., 402
Резник С.В., 183, 185, 325
Резниченко С.А., 228
Резчикова И.И., 73, 75, 77, 79
Решетников В.П., 313
Риф А.Э., 486
Роберов И.Г., 481, 488, 490
Рогачев А. С., 500
Рогачёв А.С., 379, 383
Рогачев С.О., 139, 492
Родиновский Ю.В., 235
Розанов К.Н., 42, 202
Романцев Б.А., 463
Росляков С. И., 404
Рошан Н.Р., 373
Рощупкин Д.В., 402
Рудинский А.В., 223
Руднев И. А., 80, 140
Рудницкий К.Ф., 153
Рудницкий Ф.И., 153
Рыбальченко О.В., 484, 485
Рыбин В.В., 406
Рыбин П.С., 62
Рыжиков И.А, 126
Рыжиков И.А., 42, 254
Рюмина А.А., 119

## С

Савватеев М.Н., 222
Савельев М.С., 165, 191
Савин Д. В., 103
Савченко А.Г., 29, 322
Савченко Е.С., 47
Савченко Н.Н., 362
Сагарадзе В.В., 496, 498
Сайкина О.Ю., 236
Сайков И.В., 92, 314
Самохин А. В., 250, 272
Самохин А.В., 257
Самусев С. В., 494
Санин В.В., 188, 190
Сачков М.Е., 130
Светличный В.М., 99
Свиридова Т. А., 439
Сдобырев В.В., 341, 372
Севастьянов В. Г., 413
Севостьянов М.А., 97, 100
Седегов А.С., 407
Семакина А.И., 284
Семенов А.И., 205
Семенов Д.В., 449
Семенова Е. М., 70
Сентюрина Ж. А., 229
Сентюрина Ж.А., 167, 182, 188, 193
Сергеев А.Ю., 195
Сергеева М.С., 409
Сидоренко Д.А., 136, 252
Силин П. В., 351
Силин П.В., 370
Силис М.И., 246
Силюков О. И., 319
Симачко А. И., 239
Симоненко Е. П., 413
Симоненко Н. П., 413
Синайский М.А., 257
Синельников С. И., 502
Синецкая Д.А., 415
Сиротинкин В.П., 52
Ситнов В.В., 22
Скоков К. П., 70
Скотницова К., 35
Скудин В. В., 239
Скудин В.В., 174
Слаутин Б.Н., 326
Смердов А.А., 204, 207, 234
Смирнов И.В., 148
Смирнов И.П., 222
Смирнов И.С., 205
Смирнов Ф.С., 83
Смирнова В.Б., 331
Смолянский А. С., 123
Солнцев К.А., 5, 304
Сологубова И.А., 417
Сосенушкин Е.Н., 490
Старцев В.А., 160, 163
Степанов А.А., 212
Степанова Д. А., 418
Степанова К. А., 133
Степашкин А.А., 159
Степко А.А., 220, 237
Стогней О.В., 299
Столин А. М., 459
Столяренко А. В., 305
Страполова В.Н., 206
Стрельникова С.С., 419
Строганова Т.С., 108
Судаков А. А., 422
Сударчикова М.А., 100
Судник Л.В., 153
Султанбеков Р.Р., 102
Сульянов С.Н., 88
Сурова В.А., 57
Сушков Ю. В., 450
Сушкова А.А., 406
Суюндукова Д.Р., 423
Сысоев А.А., 425
Сычева Л.И., 138

## Т

Тагиров. Л.Р., 27
Таирова Л.П., 204, 207
Тарасов А. Б., 422
Тарасов А.Б., 313
Таубе А.О., 115
Ташев В.П., 238
Тащилов С. В., 200
Тащилов С.В., 224, 243
Теджетов В.А., 48, 425
Терентьев А.В., 331
Терентьев Д. И., 279
Терехов В. А., 280, 426

Терешина И.С., 72
Тетерина А.Ю., 157
Тикина И. В., 279
Тимофеев А. Н., 245
Тимофеев А.Н., 228, 244
Тимофеев И. А., 245
Тимофеев И.А., 134, 160, 163, 204, 207, 218, 228, 234
Титов Д.Д, 28, 476
Титов Д.Д., 19, 128, 215, 428
Титова С.Г., 497
Ткаченко И. А., 362
Тодорова Е.В., 143, 276
Токарь А.А., 484, 485
Токарь С.В., 206
Толмачев Т.П., 504
Томилин И.А., 450
Томкович М.В., 128, 215
Томчук А. А., 318
Трубянов М.М., 410, 430
Трусов Л.А., 18, 50
Трушляков В.И., 256
Трушникова А.С.,, 400
Туровский А.И., 130
Турусов Р.А., 195
Турутько А.И., 155, 156
Тютин М.Р., 484, 485
Тютькова Ю.Б., 148
Тютюнник А. П., 343

## У

Усманова Г.Ш., 48
Усольцева Д. С., 426
Устинов А. Ю., 450
Устинов А.Ю., 362
Устюхин А.С., 68

## Ф

Фадеев А.А., 257
Фадеев В. А., 494
Фаизова С.Н., 264
Файков П.П., 119
Фатеев С.А., 313
Федоров А.В., 161
Федорова В.В., 138
Федоровский А.Г., 18, 50
Федотов А.Ю., 148, 157
Федотов М. А., 316
Федотова Н.Л., 92, 314
Федюк И.М., 100
Фигуровский Д.К., 488, 490
Филимонов А.В., 72
Филиппова В. П., 318
Филонов М.Р., 188, 190
Фолманис Г. Э., 316
Фомин В.С., 481
Фомина А.А., 144, 437
Фролов К.В., 88
Фролова М.Г., 128, 215, 428

## Х

Хапов А.С., 288
Харин Е.В., 48
Харитонов Д. В., 380
Харитонов Д.В., 138
Хаткевич В.М., 139, 492
Хейфец О.Л., 326
Хмелевская И.Ю., 468
Хотулев Е. С., 65
Хотулёв Е. С., 23
Хотулев Е.С., 22
Худина Е.В., 62
Худорожкова А.О., 333

## Ц

Цаплева А. С., 214
Царев М.В., 360
Цацуев С.М., 155
Цветков Ю. В., 272
Цветков Ю.В., 257
Цепелев А.Б., 86
Цуканов И.Ю., 101, 197

## Ч

Чеканов С.В., 288
Чекин А.Ю., 490
Чеклецов А.А., 253
Чепурнов А.С., 376
Чередниченко И.В., 56, 57
Черкасов Д.А., 88
Чернышев А.А., 290, 292
Чернышев Д. Л., 65
Чесноков А.В., 160, 163
Чистов Е.М., 373
Чолах С.О., 473
Чувильдеев В.Н., 331
Чудаков И.Б., 92, 314
Чуев М.А., 88
Чуракова А.А., 294
Чурюканова М.Н., 159
Чэнь Янян, 259

## Ш

Шабанова Е.А., 117, 159
Шабашов В.А., 496, 497, 498
Шаблыкин Д.Н., 410, 430
Шандрюк Г.А., 45
Шаньгин К.В., 253
Шаповалов А.М., 360
Шарафеев Ш.М., 411
Шаталов А.С., 88
Шафикова И.Р., 325
Швындина Н. В., 233
Шевейко А. Н., 175, 394
Шевельков А.В., 14, 348
Шелест А.Е., 468, 498
Шелудько С.Р., 335
Шефтель Е. Н., 498
Шефтель Е.Н., 48
Широян Д. С., 200
Ширяев А.В., 204
Ширяев А.О., 202
Шитов А.В., 84
Шкатов В.В., 469
Шкодич Н. Ф., 500
Школьников Е.И., 266
Шлёнская Н. Н., 422
Шляхтин О.А., 265, 393
Шмаков И.А., 329
Шморгун В.Г., 115
Шпейзман В. В., 123
Штанский Д. В., 105, 394
Шубаков В.С., 47, 56, 57, 83
Шуйцев А. В., 367, 471
Шумкин С.С, 81
Шурыгина Н. А., 318

## Щ

Щепкина М.М., 284
Щербакова Г.И., 119, 129, 132
Щербакова О.О., 146, 222
Щербань М.Г., 176
Щербин Д.В., 115
Щетинин И.В., 29, 47, 450
Щетинин Ю.А., 121

## Э

Эверстов А. А., 23
Эверстов А.А., 60

## Ю

Юдин В.Е., 99
Юдин С. Н., 439, 445, 447
Юнчина О.Ю., 363
Юртов Е.В., 322
Юсупов В. С., 453, 454, 498
Юсупов В.С, 269
Юсупов В.С., 37, 52, 86, 461, 463, 468, 469, 476
Юхвид В.И., 188, 190

## Я

Яблanович А. Д., 442
Якимов Е.Е., 402
Якубов А.Д., 100
Якубов И.Т., 42
Якушев П. Н., 123
Янбиков Н.Р., 274, 443
Яновская Е.А., 490
Ярошенко В.В., 363

# СБОРНИК МАТЕРИАЛОВ

## VII Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ И ВЫСОКОЧИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА»

Материалы опубликованы в авторской редакции.

ООО «Буки Веди»
115093, г. Москва, Партийный переулок, д.1 , корп.58, стр. 3 пом.11
Подписано в печать 12.09.2016
Тираж 26 экз. Заказ №

ISBN 978-5-4465-1969-9