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

СБОРНИК ТРУДОВ
конференции

10 - 13 ноября 2020 г.

ИМЕТ РАН
Москва 2020

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

Ф50 XVII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». Москва. 10 – 13 ноября 2020 г. / Сборник трудов. – М: ИМЕТ РАН, 2020, 290.

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

Материалы опубликованы в авторской редакции.

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

Организаторы конференции:

Российская академия наук,

Министерство науки и высшего образования РФ,

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

Совет молодых ученых РАН,

Совет молодых ученых ИМЕТ РАН

ISBN 978-5-6043996-6-8

9 785604 399668

Оглавление

СЕКЦИЯ 1 «СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ВЫСОКОПРОЧНЫХ И НАНОСТРУКТУРНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ» 15

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДА γ'-Ni_3Al ТИПА ВКНА

Булахтина М.А. 15

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КАЛЬЦИЯ И ЦЕРИЯ НА СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Васина М.А. 17

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ПОВЕРХНОСТИ ОТКЛИКА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ВЛИЯНИЯ РЕЖИМОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВА Fe-28Cr-10Co-0.5W

Вомпе Т.А. 18

К ВОПРОСУ О ПРОИСХОЖДЕНИИ ФРАГМЕНТАЦИИ В ПЕРЛИТНОМ ФЕРРИТЕ И СРОСТКОВ ДОЭВТЕКТОИДНОГО И ПЕРЛИТНОГО ФЕРРИТОВ В ДОЭВТЕКТОИДНЫХ СТАЛЯХ

Воркачев К.Г. 19

ФОРМИРОВАНИЕ ОКСИДНЫХ БАРЬЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА ДЛЯ АРМИРОВАНИЯ АЛЮМИНИЕВОЙ МАТРИЦЫ

Галышев С.Н. 21

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РЕЖИМОВ ЭЛЕКТРОКОНТАКТНОЙ СВАРКИ С ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ ВЫДЕРЖКОЙ НА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В СВАРНЫХ ШВАХ СТАЛИ Э76ХФ

Гостевская А.Н. 23

ЛАЗЕРНАЯ И МЕХАНИЧЕСКАЯ МОДУЛЯЦИЯ МАГНИТООПТИЧЕСКОГО КОНТРАСТА В МИКРОПРОВОДАХ PrDy-FeCoB

Дворецкая Е.В. 25

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ПАРАМЕТРОВ РКУП НА ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ СПФ Ti-Ni

Карелин Р.Д. 26

ВЛИЯНИЕ КАЧЕСТВА ШИХТЫ НА ОТПУСКНУЮ ХРУПКОСТЬ И ХЛАДНОЛОМКОСТЬ СТАЛИ 30ХГСА

Клементьев Д.С. 27

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА СВАРКИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ АУСТЕНИТНЫХ СТАЛЕЙ

Костина В.С. 29

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ И СПОСОБНОСТЬ ВЫСОКОПРОЧНОЙ КОРРОЗИОННОСТОЙКОЙ МАРТЕНСИТНОЙ СТАЛИ К ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ ОСАДКОЙ

Кудряшов А.Э. 31

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ОТПУСКА НА МЕХАНИЧЕСКИЕ И КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИ УПРОЧНЕННОЙ СТАЛИ

Кутепов С.Н. 34

ПОДХОД К ПОВЫШЕНИЮ УСТАЛОСТНОЙ ПРОЧНОСТИ КОНСТРУКЦИОННОЙ TRIP-СТАЛИ ПРИ ПОМОЩИ НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ

Ларионов М.Д. 35

ВЛИЯНИЕ ТЕРМОПЛАСТИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВОЙ КОРРОЗИОННОСТОЙКОЙ АЗОТОСОДЕРЖАЩЕЙ МАРТЕНСИТНО-АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ 16Х15АН3МД2

Лукин Е.И. 36

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВКИ НИКЕЛЯ НА СТЕКЛООБРАЗУЮЩУЮ СПОСОБНОСТЬ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА В АМОРФНЫХ СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА

Милькова Д.А. 38

ФОРМИРОВАНИЕ МИКРОСФЕР МАГНЕТИТА И БЕМИТА В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Михайлов В.И. 39

ДИНАМИЧЕСКОЕ СТАРЕНИЕ Cu-Cr-Zr СПЛАВА В ПРОЦЕССЕ БОЛЬШОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

Морозова А.И. 40

ВЫСОКОПРОЧНАЯ АУСТЕНИТНАЯ КОРРОЗИОННОСТОЙКАЯ СТАЛЬ ДЛЯ ВЫСОКОНАГРУЖЕННЫХ ДЕТАЛЕЙ

Мурадян С.О. 42

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТЕКОЛ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Zr-Cu-Al ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

Пархоменко М.С. 43

ВЛИЯНИЕ СНИЖЕНИЯ УРОВНЯ КИСЛОРОДА В ХРОМОНИКЕЛЕВОМ СПЛАВЕ, ДОПОЛНИТЕЛЬНО ЛЕГИРОВАННОМ ТУГОПЛАВКИМИ МЕТАЛЛАМИ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МИКРОСТРУКТУРУ

Румянцева С.Б. 43

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ АУСТЕНИТНОЙ КОРРОЗИОННОСТОЙКОЙ АЗОТОСОДЕРЖАЩЕЙ СТАЛИ 05Х22АГ15Н8МФ

Самойлова М.А. 45

ПОЛУЧЕНИЕ РАДИАЦИОННО СТОЙКИХ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ ДЛЯ АТОМНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

Сергиенко К.В. 47

ИССЛЕДОВАНИЕ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ SiC И Si_3N_4, ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОДОМ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ

Сметюхова Т.Н. 48

ВЛИЯНИЕ ЧАСТИЧНОГО ОБЪЕМНОГО АЗОТИРОВАНИЯ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ СПЛАВА ВЖ159 В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И ТЕРМИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

Суркова С.А. 50

ВЛИЯНИЕ РОТАЦИОННОЙ КОВКИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА НИЗКОУГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ

Токарь А.А. 51

ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ ПРИ 650°С ПОЛЗУЧЕСТИ 11%Cr-3%Co-2%W-Ta МАРТЕНСИТНОЙ СТАЛИ ДЛЯ ЛОПАТОК ПАРОВЫХ ТУРБИН

Федосеева А.Э. 53

ВЫСОКОЧАСТОТНЫЕ МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЁНОК СИСТЕМЫ Fe-Ti-B

Харин Е.В. 55

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ГЕОМЕТРИИ БОЙКОВ РОТАЦИОННО-КОВОЧНЫХ МАШИН

Чурсин А.С. 56

ПРОНИЦАЕМОСТЬ ПОРИСТОГО МАТЕРИАЛА, ПОЛУЧЕННОГО НА ОСНОВЕ НАНОПОРОШКА НИКЕЛЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ БИДИСПЕРСНОГО ПОРООБРАЗОВАТЕЛЯ

Шустов В.С. 57

СЕКЦИЯ 2 «РАЗВИТИЕ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ И МОДЕЛИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ» 59

РАЗРАБОТКА МЕТОДИК КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЙ СЕЛЕНА И МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ, ОБОГАЩЕННОГО НАНОРАЗМЕРНЫМ СЕЛЕНОМ

Андреева Н.А. 59

КИНЕТИКА УСТАЛОСТНОГО РАЗРУШЕНИЯ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА ПРИ СМЕШАННЫХ МОДАХ НАГРУЖЕНИЯ

Белецкий Е.Н. 61

ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ЦИКЛИЧЕСКОГО НАГРУЖЕНИЯ НА ПАРАМЕТРЫ АКУСТИЧЕСКОЙ ЭМИССИИ

Болотников А.И. 63

КИСЛОРОДНЫЕ ВАКАНСИИ В СТРУКТУРЕ ПОВЕРХНОСТИ TiO_2 (110): ПЕРВОПРИНЦИПНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

Грубова И.Ю. 64

КОМПЛЕКСЫ Gd(III) И Er(III) С ФЕНИЛОКСИ-ЗАМЕЩЕННЫМ ФТАЛОЦИАНИНОМ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КРАСИТЕЛИ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХРОМНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Домарева Н.П. 66

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ КАК СПОСОБ КОНТРОЛЯ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА ВЫСОКОЧИСТЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ АЛЮМОМАГНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ

Конюкова К.С. 67

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОБРАБОТКИ ОБРАТНЫМИ МИКРОЭМУЛЬСИЯМИ НА ПОВЕРХНОСТЬ ТИТАНА И ЕГО СПЛАВОВ

Морозова Я. 69

ОПТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ И ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК ПО ДАННЫМ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Романова К.А. 69

ИССЛЕДОВАНИЯ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОНОКРИСТАЛЛОВ $CsGd(MoO_4)_2$ С ДВОЙНЫМ ДОПИРОВАНИЕМ ИОНАМИ Tb^{3+}- Yb^{3+}

Рядун А.А. 70

ВЛИЯНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИИ НА ПРОЦЕСС НАКОПЛЕНИЯ МИКРОПОВРЕЖДЕНИЙ В ОБРАЗЦАХ ИЗ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА Д16ЧАТВ

Синев И.О. 72

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФОРМАЦИОННЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ХРУПКИХ ТРЕЩИН В СТАЛИ 09Г2С

Судьин В.В. 74

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ИКОСАЭДРИЧЕСКИХ КВАЗИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ СПЛАВА Al–Cu–Fe ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Сыроватко Ю.В. 77

ОПТИЧЕСКАЯ ДИФРАКЦИОННАЯ МЕТОДИКА КОНТРОЛЯ ТВЕРДОФАЗНОЙ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИМПЛАНТИРОВАННОГО КРЕМНИЯ

Фаррахов Б.Ф. 79

СЕКЦИЯ 3 «ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ И КОМПОЗИЦИОННЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ» 81

HIGH EFFECTIVE AND STABLE CATALYSTS BASED ON CuO-CeO_2 SYSTEM TOWARD OXIDATION OF CARBON MONOXIDE

Cam T.S. 81

КИСЛОРОДОПРОНИЦАЕМЫЕ РАСПЛАВНО-ОКСИДНЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ $Bi_2Mn_4O_{10} – Bi_2O_3$

Васильева А.И. 83

МЕЗОПОРИСТЫЕ ПОРОШКИ ГИДРОКСИАПАТИТА

Гольдберг М.А. 84

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРОШКА АЛЮМОМАГНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ С ДОБАВЛЕНИЕМ ОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Гуменникова Е.А. 85

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ Al_2O_3-MgO-Y_2O_3 НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $MoSi_2$

Данилин К.Д. 86

ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ РУТЕНАТА И ОКСИДА ВИСМУТА, ПОЛУЧЕННЫХ ГОРЯЧИМ ПРЕССОВАНИЕМ

Дергачева П.Е. 87

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ГЕЛЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ И ТЕМПЕРАТУРЫ ТЕРМООБРАБОТКИ НА СИНТЕЗ ПОРОШКОВ КОБАЛЬТИТОВ ЛАНТАНА

Ермакова Е.А. 87

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ДИСПЕРГИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА ВЯЗКОСТЬ СУСПЕНЗИЙ НА ОСНОВЕ СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ОКСИДА ЦИРКОНИЯ ДЛЯ 3D-ПЕЧАТИ МЕТОДОМ СТЕРЕОЛИТОГРАФИИ

Ермакова Л.В. 89

Cu-Mn-Sm-Ce-O СИСТЕМЫ ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Загайнов И.В. 91

ОСОБЕННОСТИ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ПРИ СИНТЕЗЕ БИФАЗНЫХ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ С СООТНОШЕНИЕМ Ca/P = 1,50-1,67

Ихлова А.М. 92

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ТИТАНА НА СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКОГО КОМПОЗИТА Si_3N_4-TiN

Ким К.А. 93

ДВУХСЛОЙНАЯ РАСПЛАВНО-ОКСИДНАЯ СИЭП-РЕДОКС МЕМБРАНА CuO – 25 мас.% $Cu_5V_2O_{10}$ С КОМБИНИРОВАННЫМ ДИФФУЗИОННО-ПУЗЫРЬКОВЫМ ПЕРЕНОСОМ КИСЛОРОДА

Климашин А.А. 94

ПРОЗРАЧНАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА ЛАЗЕРНОГО СОСТАВА, МОДИФИЦИРОВАННАЯ СКАНДИЕМ

Коломиец Т.Ю. 95

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СИЛАН-МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОТРУБОК ГАЛЛУАЗИТА В СТАБИЛИЗАЦИИ КАПЕЛЬ ВОДНЫХ СУПЕНЗИЙ КУЛЬТУР МИКРООРГАНИЗМОВ

Коннова С.А. 96

ПЕРСПЕКТИВЫ УЛУЧШЕНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И УПРОЩЕНИЯ ПРОИЗВОДСТВА КОМПОЗИТОВ СИСТЕМЫ Al_2O_3- ZrO_2

Котельников Н.Л. 97

ОСОБЕННОСТИ ОДНОСТАДИЙНОГО ФОРМИРОВАНИЯ АСИММЕТРИЧНЫХ КИСЛОРОДОТРАНСпортных МЕМБРАН НА основе $Bi_{1,5}Er_{0,5}Ru_2O_7$ и δ-Bi_2O_3

Кульбакин И.В. 98

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ КОРУНДА И ОКСИДА ЦИРКОНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

Кутузова В.Е. 99

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНОГО Al_2O_3 РАЗЛИЧНОГО ФАЗОВОГО СОСТАВА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА ОБРАТНОГО ГЕТЕРОФАЗНОГО ОСАЖДЕНИЯ

Леонова Ю.О. 100

ВЛИЯНИЕ ОКСИДА МАРГАНЦА И СИЛИКАТА НАТРИЯ НА ТЕМПЕРАТУРУ СПЕКАНИЯ И СВОЙСТВА КЕРАМИКИ СИСТЕМЫ 3Y-TZP-Al_2O_3

Оболкина Т.О. 101

РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ И СРЕДСТВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОПТИМАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ ТЕХНОЛОГИИ ОБРАБОТКИ КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ МЕТРИЧЕСКИХ ПРОСТРАНСТВ МУЛЬТИМНОЖЕСТВ

Проничкин С.В. 103

СОЗДАНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ НИТРИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ Zr, V, Ta

Рубцов И.Д. ... 104
СИНТЕЗ ПОРОШКОВ МЕДЬ-ЗАМЕЩЁННЫХ ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТОВ
Рыжов А.П. ... 105
ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ МОЩНОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ЯЧЕЕК НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОЛИТА С ЖИДКОКАНАЛЬНОЙ ЗЕРНОГРАНИЧНОЙ СТРУКТУРОЙ
Седов М.С. ... 106
РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В КЕРАМИКЕ НА ОСНОВЕ НИТРИДА ЦИРКОНИЯ В ПРОЦЕССЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ НИТРИДИЗАЦИИ
Ковалев И.А. ... 107
СОЗДАНИЕ КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ КАРБИДА НИОБИЯ МЕТОДОМ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО КОНСТРУИРОВАНИЯ
Рогова А.Н. ... 109
СИНТЕЗ MAX-ФАЗ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОДХОДА ОКИСЛИТЕЛЬНОГО КОНСТРУИРОВАНИЯ
Львов Л.О. ... 110
ВЛИЯНИЕ СПЕКАЮЩЕЙ ДОБАВКИ Sm_2O_3 НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $MgAl_2O_4$
Хамматова А.О. ... 113
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СПЕКАНИЯ КОНСТРУКЦИОННОЙ КЕРАМИКИ С СОСТАВОМ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Al_2O_3 – AlN
Ларионов М.Д. ... 114
ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В СЕЛЕКТИВНОЙ ЛАЗЕРНОЙ ПЕЧАТИ
Чувикина М.С. ... 115
STUDIES OF CHARACTERISTICS FOR FUEL ELEMENTS MADE OF A COMPOSITION (Zr,U)N
Ogarkov A.I. ... 117
СЕКЦИЯ 4 «БИОМЕДИЦИНСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОБИОТЕХНОЛОГИИ» ... 117
ПОРОШКОВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ СПЛАВОВ Ti-Zr-Nb МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ
Алимов И.А. ... 117
ГЕТЕРОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ ЦЕРИЙ-СОДЕРЖАЩИХ ГИДРОКСИАПАТИТОВ ДЛЯ МЕДИЦИНСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ
Альжев Н.И. ... 119
ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ЖЕЛЕЗО- И МАРГАНЕЦ-ЗАМЕЩЕННЫХ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ
Баранов О.В. ... 120
ПРИМЕНЕНИЕ БИОСОВМЕСТИМОГО МЕДИЦИНСКОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА БАЗЕ СПЛАВА Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr ПРИ СОЗДАНИИ ЭНДОПРОТЕЗА ТАЗОБЕДРЕННОГО СУСТАВА
Березина Н.В. ... 121
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ ОКТАЗАМЕЩЕННЫХ 4-(ФЕНИЛ/ЦИКЛОГЕКСИЛ)ФЕНОКСИ-ФТАЛОЦИАНИНАТОВ С Mg(II), Al(III), Zn(II)
Ботнарь А.А. ... 122
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АУСТЕНИТНОЙ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ С ДОБАВЛЕНИЕМ СЕРЕБРА
Горбенко А.Д. ... 123
ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО АНТИБАКТЕРИАЛЬНОГО ПОКРЫТИЯ ШИРОКОГО СПЕКТРА ДЕЙСТВИЯ НА ОСНОВЕ НИТРИДА БОРА
Гудзь К.Ю. ... 125
СИНТЕЗ ГИДРОКСИАПАТИТОВ КАЛЬЦИЯ, ДОПИРОВАННЫХ ИОНАМИ РЗЭ И ЛИТИЯ
Демина А.Ю. ... 127

МОЖЕТ ЛИ МАТРИЦА КОЛЛОИДНОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ ПОВЫСИТЬ ФОТОУСТОЙЧИВОСТЬ ИНКАПСУЛИРОВАННОГО ЛИПАМИДА?

Долинина Е.С. 128

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ГИДРОГЕЛИ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ ДЛЯ КОСМЕТОЛОГИИ И МЕДИЦИНЫ: СИНТЕЗ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Долинина Е.С. 129

ЖЕЛЕЗО-ЗАМЕЩЕННЫЙ ГИДРОКСИАПАТИТ ДЛЯ МУЛЬТИФУНКЦИОНАЛЬНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

Донская Н.О. 130

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ В СИСТЕМЕ АЛЬГИНАТ НАТРИЯ/ОКФ ОТ ВЫБОРА СШИВАЮЩЕГО АГЕНТА

Зобков Ю.В. 130

СИНТЕЗ СЕЛЕН-ЗАМЕЩЕННЫХ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ

Илларионова М.Д. 132

МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ ТЕТРАЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ, СОДЕРЖАЩИХ НА ПЕРИФЕРИИ ЦИКЛОГЕКСИЛФЕНОГРУППЫ

Казарян К.Ю. 134

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ С ДОБАВЛЕНИЕМ СЕРЕБРА И ТИТАНА

Каплан М.А. 135

ВЛИЯНИЕ ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРОПИТКИ ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫХ МАТЕРИАЛОВ БИОЦИДНЫМ СОСТАВОМ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА

Каримуллин И.И. 137

РАЗРАБОТКА БИОСОВМЕСТИМОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА «НАНОСТРУКТУРНЫЙ NiTi –ПОЛИЛАКТИД С ГЕПАРИНОМ»

Колмакова А.А. 138

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СПЛАВЕ Ti-(15-25)Nb-5Ta (ат.%)

Конушкин С.В. 139

ФОРМИРОВАНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА КЕРАМИКЕ ИЗ β−ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТА

Котяков А.А. 141

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КОСТНЫХ ЦЕМЕНТОВ В СИСТЕМЕ ФОСФАТ КАЛЬЦИЯ-ФОСФАТ МАГНИЯ НА ОСНОВЕ ФАЗЫ НЬЮБЕРИТА

Крохичева П.А. 142

МИКРОШАРИКИ НА ОСНОВЕ ЧИСТОГО ОКСИДА ИТТРИЯ ДЛЯ ЯДЕРНОЙ МЕДИЦИНЫ .....

Лисафин А.Б. 143

БИОМИМЕТИЧЕСКИЙ ПОДХОД ФОРМИРОВАНИЯ ПОКРЫТИЙ НА КАЛЬЦИЙФОСФАТНОЙ КЕРАМИКЕ

Лобжанидзе П.В. 144

ВЛИЯНИЕ РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ НА ПРОТИВООПУХОЛЕВУЮ АКТИВНОСТЬ СПЛАВОВ Mg-6%Ag и Mg-10%Gd

Мартыненко Н.С. 145

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ЭМУЛЬСИЙ ПИКЕРИНГА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ПОЛИСАХАРИДНЫМИ НАНОКРИСТАЛЛАМИ

Михайлов В.И. 147

ИССЛЕДОВАНИЕ БЕЗНИКЕЛЕВОГО СПЛАВА ПАМЯТИ ФОРМЫ TiNbZr МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Насакина Е.О. 148

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ СЛОИСТОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

Насакина Е.О. 150

ПОРОШКИ ЦЕРИЙ-СОДЕРЖАЩИХ ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТОВ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

Никитина Ю.О. 152

ПОЛУЧЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО НАПЫЛЕНИЯ

Новикова Д.А. 153

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ НА УРОВЕНЬ ИХ РЕНТГЕНОКОНТРАСТНОСТИ

Попова А.Д. 155

ИНГИБИРОВАНИЕ РОСТА БАКТЕРИАЛЬНЫХ БИОПЛЕНОК С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ НАНОТРУБОК ГАЛЛУАЗИТА И ДЕЗОКСИРИБОНУКЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Рожин А.О. 156

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ В SBF КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГИДРОСИЛИКАТОВ КАЛЬЦИЯ РАЗЛИЧНОГО СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА И ВОЛЛАСТОНИТА

Солоненко А.П. 158

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ БИОПОЛИМЕРОВ И ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ ДЛЯ ЗАМЕЩЕНИЯ КОСТНО-ХРЯЩЕВЫХ ДЕФЕКТОВ

Фетисова В.Э. 160

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ КОСТНЫХ ЦЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ БРУШИТА, СОДЕРЖАЩИХ ПОЛУВОДНЫЙ СУЛЬФАТ КАЛЬЦИЯ

Хайрутдинова Д.Р. 161

БИОМИМЕТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИГИДРОКСИБУТИРАТА ДЛЯ РЕКОНСТРУКТИВНОЙ ХИРУРГИИ

Чубрик А.В. 162

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И МОРФОЛОГИИ КОМПОЗИТНЫХ ГРАНУЛ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИАПАТИТА И ВОЛЛАСТОНИТА

Шевченко А.Е. 164

СЕКЦИЯ 5 «ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ, В ТОМ ЧИСЛЕ ПРОЦЕССОВ ИХ ФОРМОВАНИЯ И ОБРАБОТКИ ДАВЛЕНИЕМ» 166

ДЕФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПОРОШКОВОГО СПЛАВА $Ti_{29.7}Ni_{50.3}Hf_{20}$ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОДНООСНОГО СЖАТИЯ

Володько С.С. 166

МЕТОД ПРЯМОГО ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ОКСИДА ТИТАНА (IV)

Вымпина Ю.Н. 167

РАЗВИТИЕ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ $CdMn_2O_4$ ИЗ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ-ПРЕКУРСОРОВ

Гавриков А.В. 169

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ЧАСТИЦ ПРИ ОБРАБОТКЕ В ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЛАЗМЕ ЭЛЕКТРОДУГОВОГО РАЗРЯДА НАНОПОРОШКОВЫХ ГРАНУЛ СИСТЕМЫ W-Ni-Fe

Дорофеев А.А. 171

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СМЕШЕНИЯ СЫРЬЯ С ПЛАЗМЕННЫМ ПОТОКОМ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА И ОБРАБОТКИ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ В ТЕРМИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ ПЛАЗМЕ

Завертяев И.Д. 173

ПОЛУЧЕНИЕ СФЕРИЧЕСКОГО ПОРОШКА ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ6 МЕТОДОМ ПЛАЗМЕННОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ ПРОВОЛОКИ

Калайда Т.А. 175

ПОЛУЧЕНИЕ СФЕРИЧЕСКОГО ПОРОШКА ТИТАНОВОГО СПЛАВА Ti-20Nb-5Ta МЕТОДОМ ПЛАЗМЕННОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ ПРОВОЛОКИ

Кирсанкин А.А. 177

ПОЛУЧЕНИЕ ОПТИМАЛЬНОЙ ФОРМЫ ПОРОШКОВ МОЛИБДЕНА ПЛАЗМЕННОЙ СФЕРОИДИЗАЦИЕЙ

Кубанова А.Н. 179

МЕТОД ПЛАЗМЕННОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ ПРОВОЛОКИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СФЕРИЧЕСКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ

Кузнецов И.Г. 180

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ОБРАЗЦОВ СПЛАВОВ Ti-10Nb-1Mo и Ti-30Nb-1Mo С ЦЕЛЬЮ НАХОЖДЕНИЯ ТЕМПЕРАТУР РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИОННОГО ОТЖИГА

Михайлова А. 181

ПОЛУЧЕНИЕ СФЕРИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ ТИТАНА В ПРОЦЕССЕ ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ В ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЛАЗМЕ ЭЛЕКТРОДУГОВОГО РАЗРЯДА ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ СЫРЬЯ С РАЗНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ ДИСПЕРСНОСТИ

Синайский М.А. 182

КЕРАМИЧЕСКИЕ ZrO_2 МАТЕРИАЛЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ СТЕРЕОЛИТОГРАФИИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ВЫСОКОАКТИВНЫХ НАНОПОРОШКОВ С ДОБАВКАМИ, ОБРАЗУЮЩИМИ РАСПЛАВЫ

Смирнов С.В. 184

МАГНИТНЫЕ ГИСТЕРЕЗИСНЫЕ СВОЙСТВА ПОРОШКОВОГО МАГНИТОТВЕРДОГО СПЛАВА Fe-30Cr-16Co, СПЕЧЕННОГО ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРНЫХ РЕЖИМАХ .....

Устюхин А.С. 185

СЕКЦИЯ 6 «ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СИНТЕЗА И ОБРАБОТКИ ПЕРСПЕКТИВНЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ, В ТОМ ЧИСЛЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ» 187

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ПОЛИВИНИЛБУТИРАЛЯ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОРЕНИЯ ГРАНУЛИРОВАННОЙ СМЕСИ (Ti+C) + xNi

Абзалов Н.И. 187

ПЛАЗМЕННАЯ СФЕРОИДИЗАЦИЯ НАНОПОРОШКОВЫХ ГРАНУЛ СИСТЕМЫ W-C-Co

Асташов А.Г. 189

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА, МОРФОЛОГИИ И РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ПОРОШКА НА ОСНОВЕ ГРАФЕНА И ZrO_2

Афзал А.М. 190

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В РЕАКЦИОННОМ ТИГЛЕ В ПРИСУТСТВИИ ВНЕШНЕГО ДАВЛЕНИЯ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ТОКОВ ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ

Бочканов Ф.Ю. 191

СИНТЕЗ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ПСЕВДОБИНАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ $(Sm_{1-x}Ho_x)_2Fe_{17}$ (x = 0.2; 0.4) И ГИДРИДОВ, НИТРИДОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Веселова С.В. 192

СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В СИСТЕМЕ Pr-Sr-Co-O

Власова М.А. 194

СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ Nd-Tb-Fe

Ганин М.А. 195

СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ Fe_3C, ПОЛУЧЕННЫХ ЛЕВИТАЦИОННО-СТРУЙНЫМ МЕТОДОМ

Григорьева Д.Д. 197

ОСОБЕННОСТИ РАЗРУШАЮЩЕГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ИМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ И МОЩНЫХ ПОТОКОВ ИОНОВ И ПЛАЗМЫ НА МЕТАЛЛЫ

Епифанов Н.А. 197

ВЛИЯНИЕ ВОССТАНОВИТЕЛЕЙ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ НАНОЧАСТИЦ FePt ПРИ СИНТЕЗЕ

Захаров Н.С. 199

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

Изварин А.И. 201

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУР СИСТЕМЫ W-C-Co В ПОТОКЕ АЗОТ-ВОДОРОДНОЙ ПЛАЗМЫ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ПОРОШКОВ ОКСИДА ВОЛЬФРАМА И КОБАЛЬТА С МЕТАНОМ

Калашников Ю.П. 202

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ФАЗ В СТЕКЛАХ СИСТЕМЫ Na_2O-B_2O_3-SiO_2-Fe_2O_3(FeO)

Конон М.Ю. 203

СЛОЖНОСТИ РАЗМЕРНОЙ ОБРАБОТКИ ТАНТАЛАТА ЛИТИЯ ПРИ ТРАВЛЕНИИ В ПЛАЗМЕ НА ОСНОВЕ SF_6

Коняев И.В. 205

РАЗРАБОТКА ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНОЙ ТЕХНОЛОГИИИ ПРОИЗВОДСТВА ПРЕКУРСОРОВ ТИТАНА (III)

Кузин Е.Н. 207

АТОМНО-СЛОЕВОЕ ОСАЖДЕНИЕ ТИТАН-ВАНАДИЕВЫХ ОКСИДНЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК И ИХ ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Максумова А.М. 209

ОЦЕНКА РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ СОЕДИНЕНИЙ НЕОДИМА

Мельник Ф. 211

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ДИСПЕРСНОГО СОСТАВА КОЛЛОИДНОЙ МЕДИ

Митягин Д.О. 213

ВЛИЯНИЕ РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ НА МИКРОСТРУКТУРУ, МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И БИОДЕГРАДАЦИЮ СПЛАВОВ Mg-6%Ag И Mg-10%Gd

Темралиева Д.Р. 214

УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ η-ФАЗЫ В ПРОЦЕССЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НАНОПОРОШКОВ СИСТЕМЫ WC-Co

Терентьев А.В. 216

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МИКРОПОРОШКОВ СИСТЕМЫ W-Cu СО СФЕРИЧЕСКОЙ ФОРМОЙ ЧАСТИЦ ИЗ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ КОМПОНЕНТОВ

Фадеев А.А. 217

ВЛИЯНИЕ НАНОРАЗМЕРНОГО ОКСИДА ЖЕЛЕЗА НА КОНВЕРСИЮ КОРМА В ЖИВОТНОВОДСТВЕ И ПТИЦЕВОДСТВЕ

Федотов М.А. 219

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МИКРОСФЕР, ПОЛУЧЕННЫХ ГИДРОЛИЗОМ Н-БУТИЛАТА ТИТАНА В ПРОЦЕССЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ И ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ

Челпанов В.И. 221

СЕКЦИЯ 7 «ФИЗИКО-ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ЭНЕРГО-, РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИХ И ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫХ ПРОЦЕССОВ» 222

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ОБЖИГА РУД ЧУКТУКОНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ НИОБИЙ-РЕДКОЗЕМЕЛЬНОГО ШЛАКА

Агафонов Д.Г. 222

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭКЗОГЕННЫХ ОКСИДНЫХ НАНОЧАСТИЦ С ПАВ – ОЛОВОМ В РАСПЛАВАХ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА И НИКЕЛЯ

Анучкин С.Н. 223

ПЕРЕРАБОТКА ШЛАМОВ ВАНАДИЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА С ИЗВЛЕЧЕНИЕМ ВАНАДИЯ

Гончаров К.В. 226

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПЕРЕРАБОТКИ КЛИНКЕРА ВЕЛЬЦЕВАНИЯ ПЫЛИ ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ ПЛАВКИ СТАЛИ МЕТОДОМ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ПЛАВКИ

Грудинский П.И. 227

МАГНИТНОЕ ТВЕРДЕНИЕ ПОСТОЯННЫХ МАГНИТОВ НА ОСНОВЕ СПЛАВОВ $(Sm,Zr)(Co,Cu,Fe)_z$

Дормидонтов Н.А. 228

АНАЛИЗ ПРОЦЕССА КОВШЕВОЙ ОБРАБОТКИ ТРУБНОЙ МАРКИ СТАЛИ

Ем А.Ю. 230

АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИИ ВАКУУМНОЙ ОБРАБОТКИ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ МАРКИ СТАЛИ И РАЗРАБОТКА РЕКОМЕНДАЦИЙ, ОБЕСПЕЧИВАЮЩИХ ПОВЫШЕНИЕ КАЧЕСТВА ГОТОВОГО МЕТАЛЛА

Жемков А.А. 232

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО И ФАЗОВОГО СОСТАВА ВТОРИЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ ЧЁРНОЙ И ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

Жильцова Е.Е. 234

ЭНЕРГО И РСЕУРСОСБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ДИОПСИДА С ПОЛУЧЕНИЕМ ЧЕРНОВОГО СКАНДИЕВОГО КОНЦЕНТРАТА

Зайцева А.Д. 235

КАРБОТЕРМИЧЕСКОЕ ТВЕРДОФАЗНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ ТЕПЛОЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ

Закунов А.С. 238

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЖЕЛЕЗА ИЗ КРАСНОГО ШЛАМА ПО СХЕМЕ ТВЕРДОФАЗНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ-МАГНИТНАЯ СЕПАРАЦИЯ

Зиновеев Д.В. 239

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ВАНАДИЯ И НИКЕЛЯ ИЗ МАЗУТНЫХ ЗОЛ ТЭС

Кашеков Д.Ю. 240

ПОВЕДЕНИЕ ВАНАДИЯ ПРИ ТЕРМОГИДРОЛИЗЕ СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ ЖЕЛЕЗА С РЕГЕНЕРАЦИЕЙ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

Кирюшкин А.А. 242

АНАЛИЗ ИЗМЕНЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ СЕРЫ В МЕТАЛЛЕ НА РАЗЛИЧНЫХ ЭТАПАХ ПРОИЗВОДСТВА ТРУБНОЙ МАРКИ СТАЛИ

Миронова В.С. 244

АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИИ КОВШЕВОЙ ОБРАБОТКИ IF СТАЛИ

Морозов А.О. 245

РАЗРАБОТКА ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ЗАРОЖДЕНИЯ И УДАЛЕНИЯ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В РАСКИСЛЕННОЙ АЛЮМИНИЕМ СТАЛИ В КОВШЕ

Погодин А.М. 247

РЕЦИКЛИНГ СПЕЧЕННЫХ ПОСТОЯННЫХ МАГНИТОВ Nd-Fe-B

Прокофьев П.А. 249

АНАЛИЗ ПОВЕДЕНИЯ ФОСФОРА ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ КАЧЕСТВЕННОЙ СТАЛИ

Ремизов К.Е. 250

АТОМНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ МЕМБРАННОГО СПЛАВА Pd-7.70 мас.% Lu ПОСЛЕ ВОДОРОДНОЙ ОБРАБОТКИ

Русинов Д.А. 251

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

Фадеев А.Б. 252

МОДЕРНИЗАЦИЯ СИСТЕМЫ ПРОТИВОДАВЛЕНИЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ИЗДЕЛИЙ ИЗ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Фельдман Ю.К. 254

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОЛУПРОДУКТОВ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ОБЖИГА ЖЕЛЕЗИСТЫХ ЛАТЕРИТНЫХ РУД НА СТЕПЕНЬ МЕТАЛЛИЗАЦИИ НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА

Хасанов М.Ш. 256

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ ОСАЖДЕНИЯ НА ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬ ПРОЦЕССА ФИЛЬТРОВАНИЯ КАРБОНАТА ЛАНТАНА

Шиманец А.С. 258

РАЗРАБОТКА РЕКОМЕНДАЦИЙ ДЛЯ СНИЖЕНИЯ НАСЫЩЕНИЯ СТАЛИ АЗОТОМ ПРИ ОБРАБОТКЕ СТАЛИ НА АКП ЛПК

Шуянов А.С. 259

СЕКЦИЯ 8 «ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ И НАНОСТРУКТУРНЫЕ ПЛЕНКИ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ» 261

РАЗРАБОТКА КОМПОЗИЦИОННОГО ПОЛИМЕРНОГО МАТЕРИАЛА ХИТОЗАН/TiO_2

Александрова А.Г. 261

СИНТЕЗ ПЛЕНОК КАРБИДА КРЕМНИЯ НА КРЕМНИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА МОЛЕКУЛЯРНО-СЛОЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ

Амашаев Р.Р. 262

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ БИОСОВМЕСТИМОСТИ БЕТА ТИТАНОВГО СПЛАВА Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Баикин А.С. 264

ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ДАТЧИКОВ ДАВЛЕНИЯ, РАЗРАБОТАННЫЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СЛОЕВ ИЗ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО АЛМАЗА

Высотина Е.А. 265

PHOTOLUMINESCENCE AND BAND GAP OF COLUMN-LIKE NANOCOMPOSITE FROM ANODIC NIOBIUM AND ALUMINUM OXIDE

Hoha A. 267

РАЗРАБОТКА ЗАЩИТНЫХ БИОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОЙ МАТРИЦЫ

Голубева Н.К. 268

ПОЛУЧЕНИЕ ГАЗОНАПОЛНЕННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПОЛИЭТИЛЕН / БИОРАЗЛАГАЕМЫЙ КОМПОНЕНТ, СПОСОБНЫХ К РАЗЛОЖЕНИЮ В ПРИРОДНЫХ СРЕДАХ

Григорьева Е.А. 270

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОПРОВОДОВ АНОДНОГО ОКСИДА НИОБИЯ

Захаров Я.А. 271

ВЛИЯНИЕ In(III) – ИОНОВ НА ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА TiO_2 272

ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ВИДИМЫМ СВЕТОМ

Маслов Д.А. 272

ПЛЕНОЧНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ Me-TiO_2 (Cu, Fe, Co) ДЛЯ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ ФОТО-ФЕНТОНА

Морозов А.Н. 274

ВЛИЯНИЕ ПОДЛОЖКИ НА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ЕВРОПИЯ В МАТРИЦЕ ТИТАНАТА БАРИЯ

Парафинюк Д.А. 275

ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ФТАЛОЦИАНИНАТЫ МЕТАЛЛОВ КАК СЕНСОРНЫЕ СЛОИ ДЛЯ ДЕТЕКЦИИ ГАЗОВ

Поляков М.С. 277

ПЛАЗМЕННЫЕ ПОКРЫТИЯ ИЗ СПЛАВА Cr-Fe-Ni-Mn-Si-C

Радюк А.А. 278

ОЦЕНКА ТОКСИКОЛОГИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ IN VITRO

Севостьянова Т.М. 280

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ В РАСТВОРАХ ТРИАЛКОКСИСИЛАНОВ И ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ ДЛЯ ИХ ЗАЩИТЫ ОТ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ

Семилетов А.М. 282

ИССЛЕДОВАНИЕ КЕРАМИКОПОДОБНЫХ ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧАЕМЫХ МИКРОДУГОВЫМ ОКСИДИРОВАНИЕМ НА КОМПОЗИТАХ Al-Zr-Cr

Сивцова Г.В. 282

АНТИФРИКЦИОННЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЕВЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ СПЛАВОВ

Сударчикова М.А. 284

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА

Тимошина Ю.А. 285

MODIFICATION OF NIOBIUM-OXIDE NANOWIRE ARRAYS FOR PHOTOVOLTAIC CELLS

U. Turavets 286

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СОЛЬВОТЕРМАЛЬНОГО СИНТЕЗА НА МОРФОЛОГИЮ И СОСТАВ КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК Cu-TiO_2

Тхант Зин Пью 287

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКА ОКСИДА ЦЕРИЯ CeO_2, ПРИГОДНОГО ДЛЯ СОЗДАНИЯ ПОКРЫТИЙ НА ЭНДОПРОТЕЗАХ ТАЗОБЕДРЕННОГО СУСТАВА

Мезенцев Д.О. 289

СЕКЦИЯ 1 «Структура и свойства высокопрочных и наноструктурных металлических и композиционных материалов»

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДА γ´-Ni_3Al ТИПА ВКНА

Булахтина М.А.

Россия, г. Москва, ИМЕТ РАН, m_sm@inbox.ru

Интерметаллидные (ИМ) литейные гетерофазные (γ´+γ) сплавы на основе γ´Ni_3Al предназначены для изготовления деталей горячего тракта современных газотурбинных двигателей (рабочие или сопловые лопатки, створки сопла, камер сгорания и др.), работающих при температурах до 1100-1200ºС длительно и до 1250-1300ºС кратковременно. Они являются более тугоплавкими, более легкими и жаростойкими, чем современные никелевые жаропрочные суперсплавы (ЖС). Высокие характеристики жаропрочности этих сплавов определяются сохранением гетерофазной структуры вплоть до температуры солидус в отличие от ЖС (рис. 1 а).

Настоящая работа посвящена анализу экспериментальных данных о строении сплавов на основе γ′Ni_3Al, отличающихся типом легирования и схемами кристаллизации. Исследования проведены на образцах сплава на основе алюминида никеля γ´Ni_3Al системы Ni-Al-Cr-Mo-Ti(Zr)-W-La с Re и Co (ВКНА-25), или без них (ВКНА-1В). Интерметаллидные сплавы имеют сложное структурно-фазовое строение, которое зависит от соотношения в них компонентов, условий выплавки, кристаллизации и термической обработки. Распределение легирующих элементов в монокристаллах интерметаллидных сплавов определяется схемой фазовых превращений при кристаллизации, которая может меняться в относительно узком интервале концентраций. Базовыми системами для разработки жаропрочных никелевых сплавов и сплавов на основе алюминидов никеля γ´Ni_3Al являются двойная диаграмма состояния (ДС) Ni-Al и тройные ДС. На основании данных о строении ДС среди сплавов на основе Ni_3Al были выделены две группы сплавов, в которых кристаллизация идет по разным схемам (рис. 1а, б).

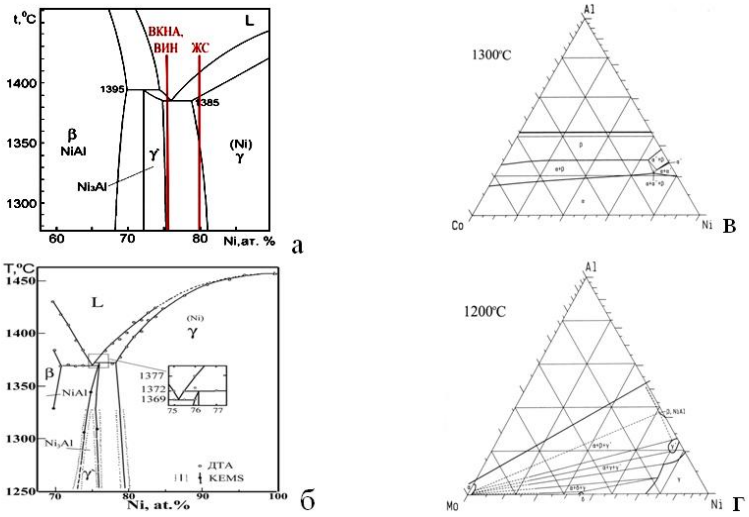


Рис. 1. Варианты диаграммы состояния системы Ni-Al (а, б) и ДС систем Ni-Al-Co (в), Ni-Al-Mo (г)

Из рис. 1 (а, б) видно, что по данным различных авторов имеются принципиальные различия в схемах кристаллизации в окрестностях γ′Ni_3Al и βNiAl. Выявлены также различия в характере влияния основных легирующих элементов при их концентрациях до 10 ат. % на фазовый состав и структуру многокомпонентных сплавов ВКНА-1В и ВКНА-25 на основе γ′Ni_3Al.

Составы сплавов приведены в таблице 1. Получение сплавов типа ВКНА методом направленной кристаллизации осуществлялось на производственной базе ФГУП ВИАМ. Сплавы системы Ni-Al-Cr-Mo-W-Ti-(Hf)-(Co)-(Re)-La в состоянии после кристаллизации имеют монокристаллическую структуру (рис. 2).

Таблица 1. Химические составы сплавов (ат. %). Никель основа

Сплав	Al	Ti	Hf	Co	Cr	Re	РЗМ	W	Mo
ВКНА-1В	17,2	1,8	0,14	-	6,0	-	0,015 La	1,0	1,8
ВКНА-25	17,5	0,6	-	4,2	6,2	0,42	0,01 La	0,9	2,9

Основу всех сплавов составляют (γ′+γ) дендриты (рис. 2 а, в). В бескобальтовых сплавах первого типа (ВКНА-1В), также как в сплавах IC221M, IC218, IC438, IC6SX, в междендритном пространстве формируются крупные однофазные γ′Ni_3Al выделения, представляющие собой вырожденную эвтектику L↔(γ′+γ)+γ′, образовавшиеся при окончании кристаллизации после затвердевания дендритов (рис. 2 а, б). В сплавах второго типа с Co при том же (~17 ат. %) содержании алюминия (ВКНА-25) формируются двухфазные выделения: γ′Ni_3Al, внутри которых образуются неравновесные выделения βNiAl, представляющие собой вырожденную эвтектику L↔(γ′+β)+β (рис. 2 в, г). Эта фаза имеет химический состав (ат. %) Ni 45 Al-0,3 Ti-3,6 Cr-2,4 Co-0,04 W-0,3 Mo-0,01Re, что соответствует составу твердого раствора на основе βNiAl в системе Ni-Al-Co.

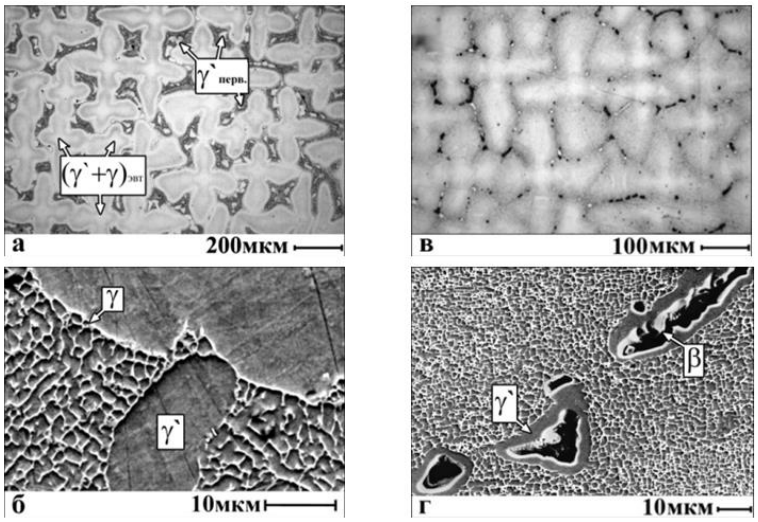


Рис. 2. Характерные микроструктуры сплавов в литом состоянии ВКНА-1В (а, б); ВКНА-25 (в, г). Кристаллографическая ориентация ВКНА-1В <001>, ВКНА-25 <111>. (а, в) – ОМ, (б, в) - РЭМ

Температуры фазовых превращений в (γ′+γ) и в (γ′+γ+β) в сплавах при нагреве (рис. 3) определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

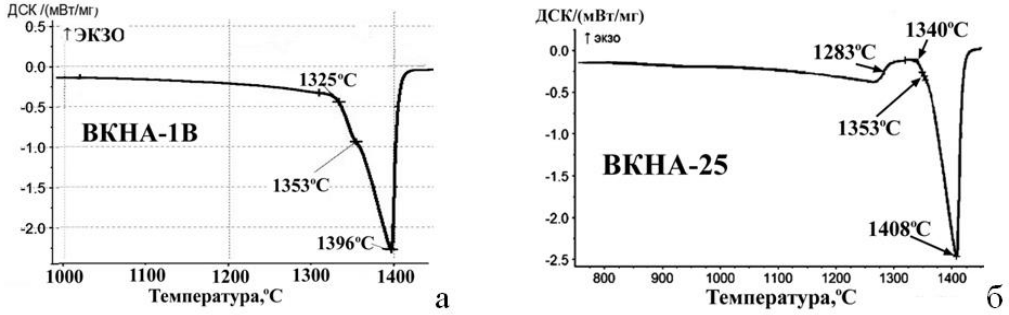


Рис. 3. Кривые ДСК, снятые при нагреве литых сплавов ВКНА-1В (а) и ВКНА-25 (б).

Как видно из сравнения кривых ДСК, на всех имеется пик, связанный с плавлением, сплава. Плавление начинается при $T_{солидус}$, составляющих 1325 и 1340ºС для сплавов ВКНА-1В и ВКНА-25 соответственно, и заканчивается при $T_{ликвидус}$, составляющих 1396 и 1408ºС соответственно. Форма пиков на рис. 3 а (наличие перегибов на кривых между $T_{солид}$ и $T_{ликвид}$) показывает, что в сплаве первого типа ВКНА-1В практически одновременно идут процессы плавления двух структурных составляющих, а именно первичных выделений γ′Ni_3Al в междендритном пространстве, а при дальнейшем повышении температуры - (γ′+γ) дендритов. В сплавах второго типа при нагреве в интервале температур 1150-1300°С интенсивно развивается несколько твердофазных превращений: растворение выделений β-фазы в первичных выделениях γ′Ni_3Al, растворение или уменьшение междендритных выделений γ′-фазы, о чем свидетельствует наличие размытого пика на рис. 3 б.

Наличие структурно-фазовых превращений при подсолидусных температурах в сплаве ВКНА-25 свидетельствует о меньшей стабильности его структуры по сравнению со сплавом ВКНА-1В. Более высокая стабильность структуры сплавов первого типа определяет возможность их использования при более высоких температурах, что подтверждается результатами определения механических свойств этих сплавов при температурах выше 1100-1250ºС.

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

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

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КАЛЬЦИЯ И ЦЕРИЯ НА СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Васина М.А.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, mariavasina90@gmail.com

Сплавы на основе алюминия широко используются во всех сферах экономики, но не всегда удовлетворяют современной тенденции на упрочнение материалов при сохранении лёгкого веса. Для придания алюминиевым сплавам необходимого комплекса механических и физических свойств автором было проведено исследование новых систем на основе Al-Ca-Ce. Кальций и церий уже сейчас широко используется в промышленности и являются доступными металлами.

С помощью программы Thermo-Calc для сплавов системы Al-Ca-Ce из разных фазовых областей системы была построена поверхность ликвидус (рис.1).

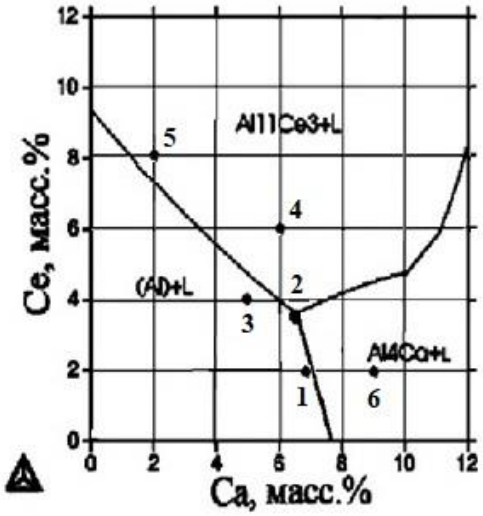


Рис. 1. – Поверхность ликвидус в системе Al-Ca-Ce:
1 – Al-7Ca-2Ce; 2 – Al-6,5Ca-3,5Ce; 3 – Al-5Ca-4Ce; 4 – Al-6Ca-6Ce; 5 – Al-2Ca-8Ce; 6 – Al-9Ca-2Ce

Из результатов моделирования видно, что сплав Al-6,5 % Ca-3,5 % Ce (2) имеет наименьший интервал кристаллизации и наиболее близок к тройной эвтектике. В нём количество эвтектических интерметаллидов в нем достигает 30 масс.%. Доэвтектические сплавы Al-5 % Ca-4 % Ce (3) и Al-7 % Ca-2 % Ce (1) содержат около 25 и 30 масс.% интерметаллидов соответственно. Заэвтектические сплавы неприменимы из-за наличия в структуре хрупких первичных кристаллов, поэтому в данной работе не рассматриваются.

Сплавы (1) и (6), полученные после плавки, содержат в структуре серые иглообразные первичные кристаллы Al_4Ca и тонкую эвтектику. В сплавах (4) и (5) присутствует разное количество светлых многогранных первичных кристаллов фазы $Al_4Ce(Al_{11}Ce_3)$ и дисперсная эвтектика. Сплавы (2) и (3) доэвтектические, в их структуре присутствуют дендриты алюминиевого твёрдого раствора (Al) и эвтектика. Согласно расчету, сплав (2) должен быть полностью эвтектическим, но, как и во многих тройных эвтектических сплавах, он имеет доэвтектические и чисто эвтектические области [1].

Была измерена микротвёрдость отдельных составляющих: эвтектики и первичных кристаллов. Для полноты эксперимента также были исследованы двойные системы Al-12Ca и Al-12Ce. Микротвёрдость эвтектики была замерена на образцах, охлажденных в графитовой изложнице (табл.1), а микротвёрдость первичных кристаллов – на медленно охлажденных с печью образцах (табл.2), поскольку в них был получен необходимый размер первичных кристаллов.

Эвтектика [(Al)+Al_4Ce] в двойном сплаве Al-12Ce имеет меньшую твёрдость, чем эвтектика [(Al)+Al_4Ca] в двойном сплаве Al-12Ca. Это, скорее всего, связано с большим количеством интерметаллидной фазы в структуре [(Al)+Al_4Ca] (30 % против 20 % в [(Al)+Al_4Ce]). Далее прослеживается тенденция – с увеличением количества кальция в сплаве растёт твёрдость и достигает своего максимума при равных концентрациях кальция и церия (Al-6Ca-6Ce). По-видимому, это связано с увеличением доли интерметаллидов в сплавах.

Табл. 1. – Значения микротвёрдости эвтектики сплавов системы Al-Ca-Ce в литом состоянии

Сплав	Al-12Ce	Al-3Ca-9Ce	Al-6Ca-6Ce	Al-7,2Ca-4,8Ce	Al-8,2Ca-3,8Ce	Al-9Ca-3Ce	Al-12Ca
Значение твердости	48,64	66,76	79,24	75,8	76,95	76,32	65,24

Замеры микротвёрдости первичных кристаллов связаны с трудностями, поскольку даже при самых малых нагрузках кристаллы часто растрескиваются. Поэтому в данном исследовании принимали участие только первичные кристаллы сплавов Al-12Ce, Al-3Ca-9Ce, Al-7,2Ca-4,8Ce, Al-8,2Ca-3,8Ce и Al-9Ca-3Ce. Два первых тройных сплава находятся в области первичной кристаллизации Al_4Ce, а два последних – в области кристаллизации Al_4Ca. Наиболее твёрдые первичные кристаллы в сплаве Al-3Ca-9Ce, а наименее – в сплаве Al-12Ce. Твёрдость кристаллов Al_4Ce выше, чем у алюминиево-кальциевых примерно в два раза, что известно и из литературы [2].

Табл. 2. – Значения микротвёрдости первичных кристаллов сплавов системы Al-Ca-Ce в литом состоянии

Сплав	Al-12Ce	Al-3Ca-9Ce	Al-7,2Ca-4,8Ce	Al-8,2Ca-3,8Ce	Al-9Ca-3Ce
Значение твердости	44,55	474,67	332,0	434,0	206,2

Свойствами сплавов этой системы можно управлять за счет изменения соотношения кристаллов, содержащих кальций и церий. Но твёрдость сплавов, в большей степени, определяется общим количеством интерметаллидов, независимо от твёрдости последних.

Выражаю огромную благодарность к.т.н. Наумовой Евгении Александровне, моему руководителю и сотруднику НИТУ «МИСиС».

Список литературы:

Belov N.A., Naumova E.A., Eskin D.G. Casting alloys of the Al-Ce-Ni System: Microstructural Approach to Alloy Design // Mater. Sci. Eng.A. – 1999. – V.271. – P. 134-142.

Белов Н. А. Эвтектические сплавы на основе алюминия: новые системы легирования / Н.А. Белов, Е.А. Наумова, Т.К. Акопян. – М.: Руда и Металлы, 2016. – 256 с.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ПОВЕРХНОСТИ ОТКЛИКА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ВЛИЯНИЯ РЕЖИМОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВА Fe-28Cr-10Co-0.5W

Вомпе Т.А.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, tvompe@imet.ac.ru

Магнитотвёрдые сплавы системы Fe-Cr-Co обладают хорошим сочетанием магнитных (Hc = (40-80) кА/м, Br = (1,1-1,6) Тл, (BH)max = (32-72) кДж/м^3) и механических свойств ($\sigma_в$ = (800-1000) МПа) [1]. Магниты на основе данного сплава используют в магнитных системах, испытывающих большие динамические и статические нагрузки.

Высокий уровень магнитных свойств в сплавах Fe-Cr-Co получается в результате спинодального распада α-твёрдого раствора на две когерентно связанные фазы: сильномагнитную α_1, богатую Fe и Co, и слабомагнитную α_2-фазу, богатую Cr [2], и дальнейших отпусков. Особое внимание уделяют режимам термической обработки сплавов. Исходя из механизма формирования высококоэрцитивного состояния в данных сплавах [3], магнитные гистерезисные свойства зависят от начальной температуры термомагнитной обработки, и скоростей охлаждения.

Целью данной работы было изучение влияния режимов термической обработки на магнитные гистерезисные свойства сплава Fe-28Cr-10Co-0.5W в анизотропном и изотропном состояниях с использованием метода поверхности отклика.

Образцы магнитотвердого сплава Fe-28Cr-10Co-0.5W были получены методом порошковой металлургии в ИМЕТ РАН. Спекание образцов проводили в вакуумной шахтной печи СШВ-1,25/24-И1. В работе были исследованы режимы спекания сплава. Образцы изучали в анизотропном (после термомагнитной обработки) и изотропном (после термической обработки) состоянии. Термомагнитную обработку проводили в лабораторной печи с панцирным электромагнитом в магнитном поле напряженностью H = 320 кА/м. Термическую обработку проводили в лабораторных печах муфельного типа ПЛ 10/12,5. Магнитные гистерезисные свойства изучали на гистерезисграфе Permagraph L EP-3. 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. Планирование эксперимента проводилось для трех уровней и трех независимых параметров. Для оценки точности проведенного эксперимента опыт для средних значений параметров был проведен трижды.

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

Были получены уравнения регрессии в виде зависимости магнитных гистерезисных свойств (Br, Hc, (BH)max) от факторов термической обработки для всех исследуемых сплавов.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении работы сотрудникам ИМЕТ РАН: д.т.н. Миляеву И.М., к.ф.-м.н. Зеленскому В.А., Анкудинову А.Б.

Работа выполнялась по государственному заданию № 075-00947-20-00. Исследование режимов спекания сплава выполнено в рамках проекта РФФИ № 18-03-00666.

Список литературы:

1. ГОСТ 24897-81. Материалы магнитотвердые деформируемые. Марки, технические требования и методы контроля. – М. 1981.
2. Kaneko H., Homma M., Nakamura K. New Ductile Permanent Magnet of Fe-Cr-Co System // AIP Conf. Proceedings. Magn. Magn. Mater. 1971. № 5. P. 1088–1092.
3. Миляев И.М., Миляев А.И., Юсупов В.С. О механизме формирования высококоэрцитивного состояния в наноструктурированных магнитотвердых сплавах системы Fe-Cr-Co и Fe-Ni-Al-Co-Cu // Металлы. 2009. № 3. С. 83–86.

К ВОПРОСУ О ПРОИСХОЖДЕНИИ ФРАГМЕНТАЦИИ В ПЕРЛИТНОМ ФЕРРИТЕ И СРОСТКОВ ДОЭВТЕКТОИДНОГО И ПЕРЛИТНОГО ФЕРРИТОВ В ДОЭВТЕКТОИДНЫХ СТАЛЯХ

Воркачев К.Г.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
kvorkachev@imet.ac.ru

Полиморфное превращение в доэвтектоидных сталях при охлаждении со скоростями, соответствующими перлитному интервалу, сопровождается формированием микроструктуры, состоящей из доэвтектоидного феррита и перлита [1,2]. Одной из особенностей такого превращения является фрагментация перлитного феррита, которая проявляется на картах дифракции отраженных электронов (ДОЭ) в виде ориентационных градиентов [3-6]. Однако, к вопросу о происхождении фрагментации подходили с разных сторон. Например, в работе [6] фрагментацию перлитного феррита связывали с неоднородностью распределения дислокационных структур в микроструктуре аустенита, вызванной деформацией при формообразовании. В то же время в работе [3] ориентационные градиенты в перлитном феррите наблюдали после длительной изотермической выдержки в аустенитной области и последующего медленного охлаждения. Еще одной

особенностью γ→α превращения является образование сростков доэвтектоидного и перлитного ферритов. Это явление отмечали как в низкоуглеродистых сталях [4,7], в среднеуглеродистых сталях [8], так и в высокоуглеродистых сталях, подвергнутых специальной термической обработке для выделения по границам бывшего аустенита сетки доэвтектоидного феррита [5]. Вопрос о том является ли фрагментация и образование сростков результатом деформации при формообразовании, или же являются характерными особенностями полиморфного превращения остается открытым.

Целью настоящей работы является изучение природы образования фрагментации перлитного феррита и образования сростков доэвтектоидного и перлитного ферритов в низкоуглеродистой низколегированной стали.

Исследование проведено на низкоуглеродистой низколегированной стали 09Г2С в горячекатаном состоянии поставки. Образцы были разделены на две группы, одна из которых подвергалась нагреву до 950° (в аустенитную область), выдержке в 15 мин с последующим охлаждением со скоростью 0,2°С/с.

Изучение микроструктуры методом ДОЭ проводилось на двухлучевой установке CrossBeam 1540EsB (Carl Zeiss). Металлографические шлифы подготовлены по стандартным методикам. На последней стадии пробоподготовки для снятия напряжений с поверхностного слоя применялась полировка суспензией коллоидного кремния 0,05 мкм.

На рис. 1 приведены результаты изучения микроструктуры стали 09Г2С до и после выдержки в аустенитной области. В обеих состояниях стали в перлитном феррите наблюдались ориентационные градиенты. Это позволяет связать формирование фрагментации с механизмом перлитного превращения. Одной из причин образования такой фрагментации представляются несовершенства строения цементита в перлите [4], вызванные нарушениями кооперации феррита и цементита [1]. В свою очередь, ориентация доэвтектоидного феррита оставалась практически постоянной, что указывает на совершенство таких зерен. Руководствуясь диагностическим признаком фрагментации перлитного феррита установлено, что в описанных случаях наблюдалось образование сростков доэвтектоидного и перлитного ферритов. Между смежными областями доэвтектоидного и перлитного ферритов не наблюдалось границ, которые бы удовлетворяли критерию разориентации даже малоугловых границ 2-10°. Разориентации между смежными точками в обеих случаях не превышали 0,2°.

Опираясь на опыт изучения средне – и высокоуглеродистых сталей, образование сростков может быть связано с содержанием углерода, а также быть интерпретировано как характерная особенность ферритно-перлитного превращения в низколегированных доэвтектоидных сталях.

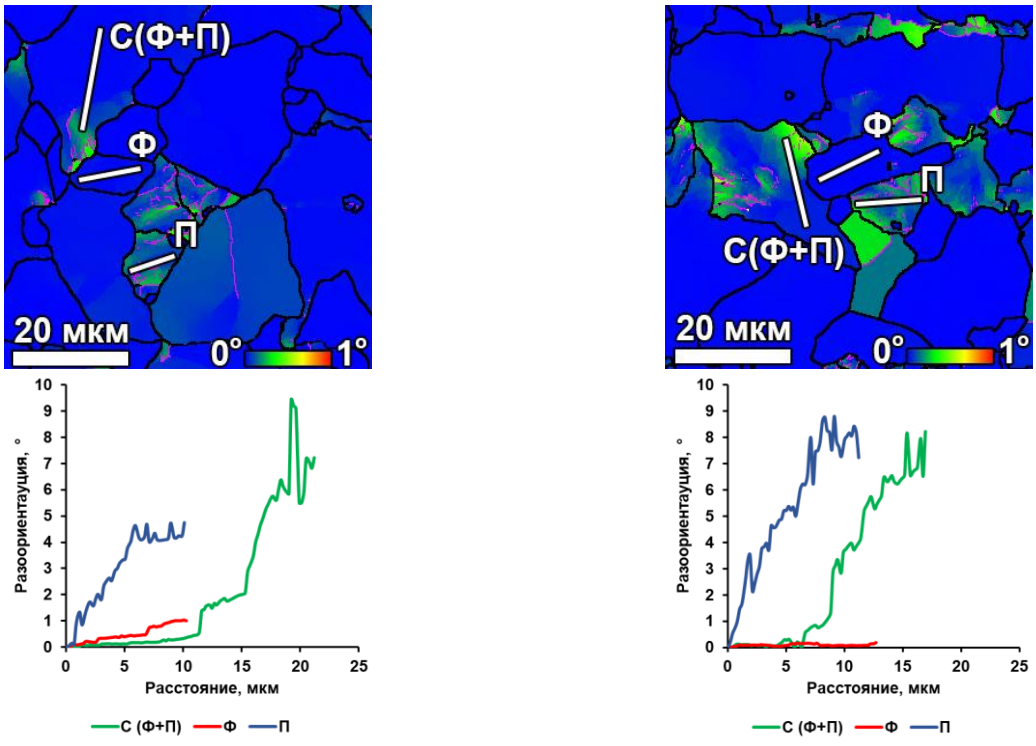


Рис. 1. Микроструктура и профили разориентации. GROD. ДОЭ.: (а) после горячей прокатки; (б) после нагрева, выдержки 15 мин при 950° и охлаждения 0,2°С/с.

Заключение

Образование фрагментации в перлитном феррите, а также сростков доэвтектоидного и перлитного феррита обусловлены особенностями самого γ→α превращения, а не вызваны деформацией в процессе формообразования.

Перспективным представляется объяснение механизма γ→α превращения с образованием фрагментации перлитного феррита и сростков доэвтектоидного и перлитного ферритов с позиции локальной неоднородности распределения углерода в микроструктуре низкоуглеродистых низколегированных сталей.

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

Список литературы:

1. Hillert, M. The formation of pearlite. Decomposition of austenite by diffusional processes // N.Y.: Interscience Publishers, 1962.
2. Howell, R. The pearlite reaction in steels: Mechanism and crystallography. Part I. From H.C. Sorby to R.F. Mehl // *Mat. Characterization. 1998, - 40. - P. 227-260.*
3. Такахаши Понге
4. Кантор, М.М., Воркачев, К.Г. Микроструктура и субструктура перлита доэвтектоидных ферритно-перлитных сталей // *MuTOM. 2017, -5., С. 3-8.*
5. Walentek A.. Quantitative characterization of microstructure of two phase materials. The case of pearlite. // *Thesis Katholike univeraiteit Leuven. 2007.*
6. Бернштейн М., Займовский В., Капуткина Л. Термомеханическая обработка стали. *1983. М: Металлургия, 440 с.*
7. Кантор, М.М., Воркачев, К.Г., Челпанов, В.И., Солнцев, К.А. Сростки доэвтектоидного и перлитного ферритов в низкоуглеродистой низколегированной стали // *Неорганические материалы. 2020, - том 56, №12, С. 1-5.*
8. Сухомлин, Г. Д. Особенности кристаллографических связей между решётками первичного и эвтектоидного ферритов // *Строительство. Материаловедение. Машиностроение. Серия: Стародубовские чтения. - 2014. - Вып. 73. - С. 202-207.*

ФОРМИРОВАНИЕ ОКСИДНЫХ БАРЬЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА ДЛЯ АРМИРОВАНИЯ АЛЮМИНИЕВОЙ МАТРИЦЫ

Галышев С.Н.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела Российской академии наук, galyshew@gmail.com

Разработка технологии получения углеалюминиевого композита берет свое начало в конце 60-х годов прошлого века (группа А. Келли, Англия и А.А. Хвостунков в группе С.Т. Милейко, ИФТТ АН СССР [1]). Основными проблемами при получении углеалюминия являются: во-первых, отсутствие смачивания углеродного волокна расплавом алюминия, во-вторых, химическое взаимодействие между матрицей и волокном с образованием карбида алюминия Al4C3. Важно отметить, что образование карбида алюминия крайне нежелательно по нескольким причинам. Во-первых, Al4C3 сильно гигроскопичен, что может являться причинами коррозии при эксплуатации. Во-вторых, химическое взаимодействие вносит грубые дефекты на поверхность волокна, что существенно снижает его эффективную прочность, а значит и прочность углеалюминиевого композита [2]. В-третьих, такое взаимодействие приводит к образованию «сильной» связи матрица/волокно, что в большинстве случаев не желательно из-за необходимости равномерного распределения волокон в матрице и ограничения объемной доли волокна (не выше 30%) [3].

Первая проблема успешно решается использованием жидкофазной пропитки волокна под давлением до 50 МПа [4]. На сегодняшний день разработано множество технологических схем, реализующих этот метод, однако общий механизм остается общим – это принудительная инфильтрация углеродного волокна расплавом алюминия за счет создания избыточного давления, благодаря чему происходит компенсация капиллярного давления несмачивания.

Начиная с момента получения первого углеалюминиевого композита, было предпринято множество попыток решения проблемы образования карбида алюминия на границе раздела матрица/волокно. Одним из наиболее эффективных решений проблемы образования карбида является создание барьерного слоя на границе матрица/волокно. Наибольшая величина

эффективной прочности волокна известная в открытой печати (95% от исходной), была получена группой китайских ученых в работе [5]. Авторам удалось достичь этого благодаря созданию «слабых» границ при использовании градиентных CVD-покрытий C/SiC/Si. Прочность полученных композитов достигала 1250 МПа.

Из вышесказанного следуют, что наилучшие механические свойства углеалюминиевого композита невозможно достичь без использования барьерных покрытий, выполняющих роль «слабых» границ. Кроме того, важно отметить, что, не смотря на высокую прочность имеющихся на сегодняшний день опытных образцов, углеалюминиевый композит не нашел широкого применения. Единственным известным авторам проекта «силовым» приложением углеалюминия является мачта-волновод конструкции телескопа Хаббл [6]. Это связано в первую очередь со сложностью и низкой экономической эффективностью CVD метода нанесения покрытий на углеволокно.

Более доступным методом создания покрытий с практической точки зрения является золь-гель технология, реализация которой не требует экстремальных условий. Золь-гель технология позволяет получать оксидные покрытия практически в «комнатных» условиях. Такие покрытия служат надежным диффузионным барьером [7, 8], а также могут выступать в роли «слабых» границ [9]. Однако на сегодняшний день известно не более нескольких десятков работ, посвященных нанесению оксидных золь-гель покрытий различного состава на углеродное волокно.

Доклад посвящен результатам исследования барьерных покрытий углеродного волокна, полученного новым, ранее не применявшимся, методом основанном на золь-гель технологии. В частности, в докладе рассматривается механизм формирования и влияние режимов получения на микроструктуру покрытий. Характерные фотографии покрытий приведены на Рис. 1.

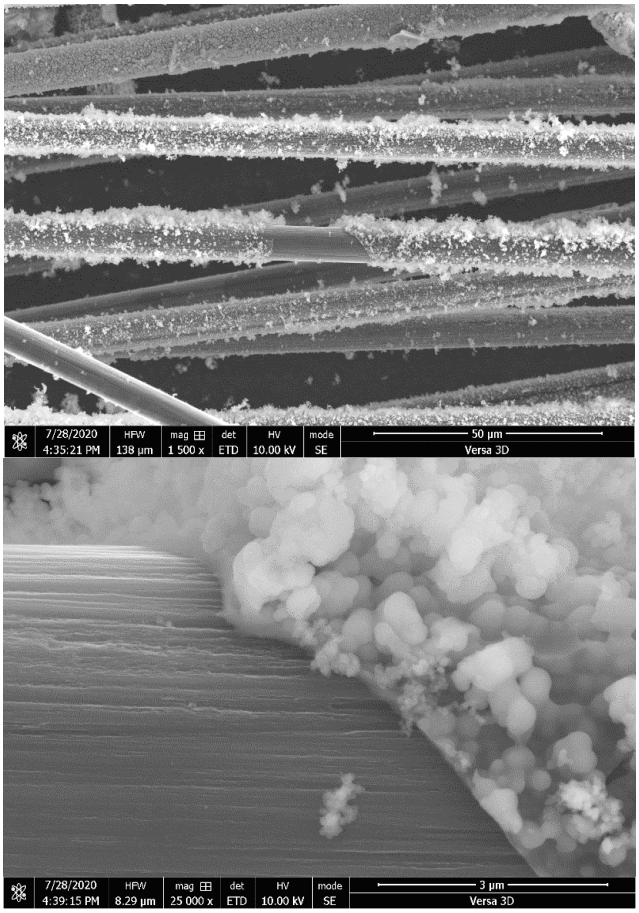


Рис. 1. - Характерные фотографии SiO_2-покрытий на поверхности углеродного волокна

Выражение благодарности

Автор выражает благодарность за плодотворные консультации С.Т. Милейко, А.А. Колчину и В.М. Масалову. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-79-00004 Композит с алюминиевой матрицей и углеродным волокном).

Список литературы:
1. Иванова В.С., Копьёв И.М., Ботвина Л.Р., Шермергор Т.Д., Упрочнение металлов волокнами. – М.: «Наука», 1973
2. Galyshev S.N., Gomzin A.I., Gallyamova R.F., Nazarov A.Yu., Vardanyan E.L., Shayakhmetov U.Sh., Musin F. F. Aluminum alloy matrix composite wire reinforced by continuous carbon fibers // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2019. – V. 489 – P. 012004.
3. Mileiko S.T., Metal and Ceramic Based Composites, Elsevier, Amsterdam, 1997.
4. Костиков В.И., Варенков А.Н. Композиционные материалы на основе алюминиевых сплавов, армированных углеродным волокными волокнами. – М.: «Интермет Инжиниринг», 2000.
5. Yu J. K., Li H. L., Shanga B. L., A Functionally gradient coating on carbon fibre for C/AI composites // J. Mater. Sci. – 1994. – №. 29. – P. 2641 -2647.
6. Miracle D., Metal matrix composites – From science to technological significance // Compos. Sci. Technol. – 2005. - №. 65. – P. 2526-2540.
7. Huang Y., Ouyang Q., Zhang D., Zhu J., Li R., Yu H., Carbon Materials Reinforced Aluminum Composites: A Review // Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.) – 2014. – №. 27. – P. 775–786.
8. Tang Y., Deng Y., Zhang K., Liu L., Wu Y., Hu W. Improvement of interface between Al and short carbon fibers by α-Al2O3 coatings deposited by sol-gel technology // Ceramics Int. – 2008. – №. 34. – P 1787.
9. Zeng Q. Fabrication of Al2O3-coated carbon fiber-reinforced Al-matrix composites // J. Appl. Polymer Sci. – 1998. – №. 70. – P 177.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РЕЖИМОВ ЭЛЕКТРОКОНТАКТНОЙ СВАРКИ С ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ ВЫДЕРЖКОЙ НА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В СВАРНЫХ ШВАХ СТАЛИ Э76ХФ

Гостевская А.Н.

Россия, Сибирский государственный индустриальный университет, lokon1296@mail.ru

На сегодняшний день становление железнодорожного хозяйства характеризуется развитием современных методов и технологий ремонта путей. Развивающимся методом укрепления строения железнодорожных рельсов является смена болтовых стыков на сварные стыки. Прочностные свойства рельсов, подвергнутых контактной стыковой сварке, определяются подбором параметров сварки. При проведении контактной стыковой сварки рельсов марки Р65 возможно образование структуры мартенсита в зоне термического влияния [1].

В данном исследовании выбрана сталь Э76ХФ с химическим составом, приведённом в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав образцов рельсовой стали

№ образца	C	Mn	Si	Cr	V	P	S	Al	Ni	Cu	Ti	Mo	Nb	Sn	Sb	O
0	0,76	0,77	0,53	0,37	0,04	0,009	0,005	0,003	0,07	0,11	0,002	0,005	0,001	0,005	0,002	0,0009
1	0,77	0,8	0,56	0,38	0,04	0,008	0,006	0,002	0,06	0,1	0,002	0,006	0,002	0,005	0,001	0,0013
2	0,76	0,77	0,53	0,36	0,04	0,014	0,007	0,003	0,06	0,08	0,002	0,004	0,001	0,004	0,001	0,0009

Сварка проводилась на сварочной установке МС-20.08. Нулевой образец был сварен без дополнительного подвода тепла по режиму: U_2 = 5,76 В, I_2= 11,7 кА, $V_{опл}$= 1 мм/с, $\Delta_{опл}$= 10 мм, где U_2 – вторичное напряжение; I_2 – вторичный ток; $\Delta_{опл}$ – припуск на оплавление; $V_{опл}$ – скорость оплавления.

При сварке образцов №1, 2 происходил подвод дополнительного тепла в момент их охлаждения путем пропускания через сварной стык переменного электрического тока по заданным режимам (таблица 2).

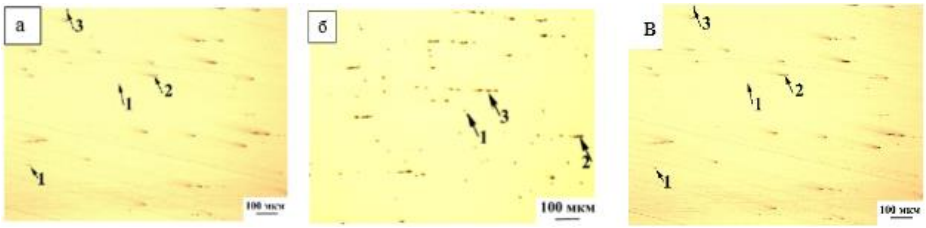
Табл. 2 – Режимы контактного подогрева образцов стали Э76ХФ

Образец,№	Время охлаждения после осадки, с	Время подогрева, с	Время охлаждения после подогрева, с	Количество импульсов подогрева
1	25	0,6	10	4
2	25	0,6	15	2

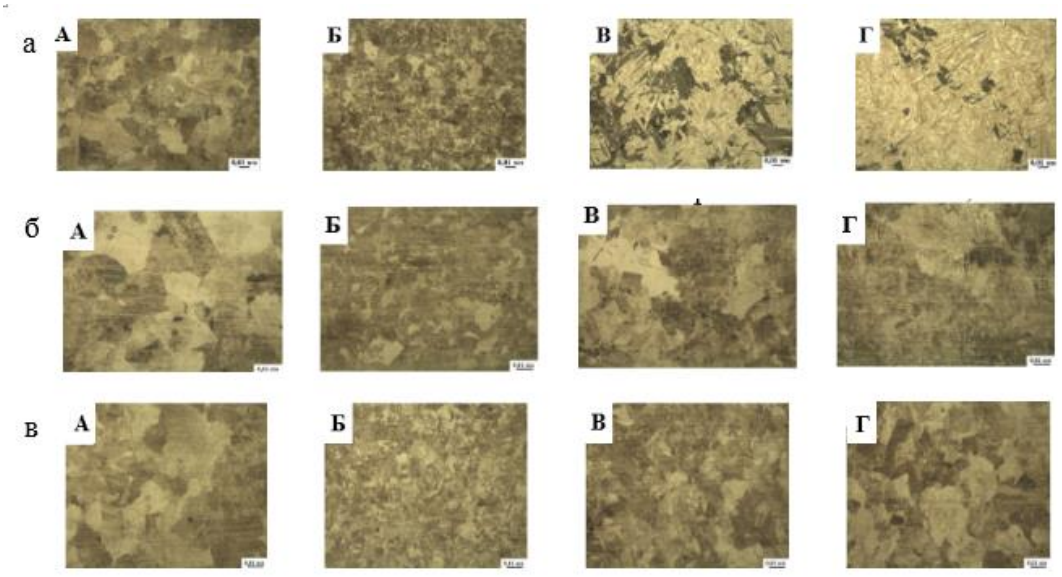
При проведении металлографического исследования применялся оптический микроскоп OLYMPUS GX-51. Измерения микротвердости проводились при помощи Микротвердомера HVS-1000A.

В образце №0, подвергнутом сварке без подвода тепла, были обнаружены включения в виде: точечных оксидов (балл № 2а) и недеформирующихся силикатов (балл №1а), силикатов пластинчатых (балл №1б) (рис.1, а). В образце №1 в основном металле, зоне термического влияния и сварном шве (рис. 1, б) выявлены силикаты пластинчатые (балл № 4б), оксиды точечные (балл № 1а), недеформирующихся силикатов (балл № 2а). В сварном шве образца №2, обнаружены силикаты недеформирующиеся (балл № 3а), оксиды точечные (балл № 1а) и силикаты пластинчатые (балл № 2а) (рис. 1, в).

Как видно из рис. 2., а сварной шов и зона термического влияния (крупного зерна) образца №1 имеют структуру игольчатого мартенсита (рис. 2., а) На расстоянии 2,8 мм от сварного шва структура изменяется и состоит из мелкодисперсного перлита (рис. 2., а) На расстоянии от 4 мм структура является характерной для основного металла. Для режима №1 в зоне сварного шва наблюдается мартенсит, оценивающийся баллом 4 шкалы 3 ГОСТ 8233. Данный тип мартенсита соответствует мелко игольчатому с длиной игл 6,0 мкм (рис. 2., б). Исследование образца №2 выявило, что в зоне сварного шва и крупного зерна преобладает структура пластинчатого перлита (рис. 2., в).



а – образце №0; б – образце №1; в – образце №2;
1 – точечные оксиды; 2 – пластинчатые силикаты; 3 – силикаты недеформирующиеся
Рис. 1. Неметаллические включения сварного шва стали марки Э76ХФ



а – образце №0; б – образце №1; в – образце №2;
А– основной металл; Б – зона мелкого зерна *В* – зона крупного зерна, *Г* – сварной шов
Рис. 2. Микроструктура образцов, полученная при различных режимах сварки

По результатам исследования неметаллических включений определено, что режимы сварки не оказывают влияние на загрязненность стали. По исследовании установлено, что наименьшая протяженность зоны термического влияния наблюдается у сварного шва образца №0. В результате исследования структуры в сварном соединении №1, 2 участков мартенсита в зоне сварного шва не обнаружено, что соответствует требованиям ГОСТ Р 51685-2013.

Список литературы:

1. Исследование структуры сварного соединения рельсовой стали марки Э76Х при различных параметрах изотермической выдержки / К. А. Бутакова, А. Н. Гостевская, Р. А. Шевченко [и др.] // Вестник горно-металлургической секции Российской академии наук. Отделение металлургии. – 2018. – № 41. – С. 221 – 224.

ЛАЗЕРНАЯ И МЕХАНИЧЕСКАЯ МОДУЛЯЦИЯ МАГНИТООПТИЧЕСКОГО КОНТРАСТА В МИКРОПРОВОДАХ PrDy-FeCoB

Дворецкая Е.В.

Россия, Институт проблем химической физики РАН, dvoretskaya95@yandex.ru

Микропровода Fe в оболочке PrDy-FeCoB (рис.1a), полученные методом экстракции висящей капли расплава, показали свое применение в качестве магнитных пинцетов [1]. Вариации фазового состава, диаметра и доли кристалличности микропроводов, открывают широкие возможности контроля обменного смещения, прямоугольности петли гистерезиса, величины коэрцитивной силы и полей перемагничивания в них [2-4].

С помощью метода магнито-оптических индикаторных пленок были получены изображения поверхностной намагниченности микропроводов PrDy-FeCoB. В отсутствии внешнего магнитного поля на магнитооптическом контрасте наблюдается однородная картина продольной намагниченности в виде черно-белого контраста (рис.1b). Но уже при малых значениях продольного внешнего магнитного поля H = 3.5 mT наблюдается спонтанная магнитная модуляция в виде поверхностных доменов, с перпендикулярным направлением намагниченности (рис.1c).

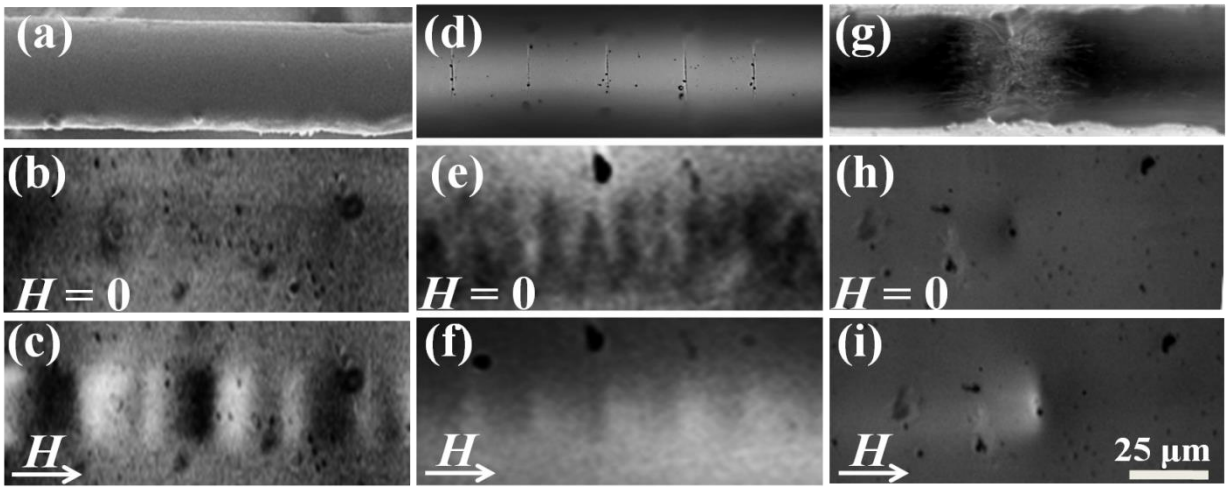


Рис. 1. – (a), (d) и (g) – СЭМ изображения микропровода. Магнито-оптическое изображение микропровода в нулевом поле на исходном образце (b), после профилирования на нанотвердомере (e) и лазерного маркирования (h). Доменная структура соответствующих микропроводов (b), (e), (h) во внешнем магнитном поле H = 3.5 mT (c), (f) и (i). Направление поля показано стрелкой. Шкала одинакова для всех изображений.

Механическое профилирование на поверхности микропровода в виде линейных надрезов-царапин, пересекающих всю конструкцию образца, осуществлялось с помощью инструментального царапания трехгранной алмазной пирамидой Берковича с шагом между царапинами 25 μm и нагрузкой на индентор 10 mN (рис.1d). Нанесение механического профиля в виде царапин на поверхности микропровода привело к внесению напряжений в структуру образца с последующим отклонением магнитных моментов от оси провода. В нулевом внешнем магнитном поле наблюдается зубчатый характер поверхностных доменов (рис.1e), что свидетельствует о крайне

неоднородном распределении полей рассеяния образца, вдоль которых сформировалась доменная граница. При этом продольное внешнее магнитное поле H = 3.5 mT приводит к локальному выходу поля рассеяния однодоменного железного ядра через утонченный слой оболочки и упорядочиванию доменной структуры микропровода (рис.1f) с наличием четких параллельных границ доменов в областях механического профилирования.

С помощью лазерного гравера в режиме «фрезы» (длина волны лазерного излучателя составила 1060 nm, размер лазерного пятна 8 μm, длительность импульса 120 ns, скорость перемещения луча 8 m/s) на поверхности образца лазером созданы перемычки, охватывающие весь диаметр микропровода (рис.1g). В отсутствии внешнего магнитного поля доменная структура не наблюдается, при этом в продольном внешнем поле H = 3.5 mT в области лазерной перемычки наблюдается яркий магнитооптический контраст, в виде двух доменов с разным направлением намагниченности (рис.1i). Обсуждается вклад конкуренции магнитоупругой и магнитокристаллической анизотропии в формирование магнитооптического контраста и намагниченности микропроводов.

Благодарности:

Автор выражает благодарность научному руководителю Коплак О.В. за помощь в научно-исследовательской работе.

Финансирование работы:

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ «Стабильность» 20-32-70025.

Список литературы:

1. R.B. Morgunov, O.V. Koplak. Focused magnetization in sharpened rare-earth microwires with four switchable magnetic states // Materials Letters. – 2020. – Т. 273. С. – 127954.
2. O.V. Koplak, E.V. Dvoretskaya, A.D. Talantsev, D.V. Korolev, R.A. Valeev, V.P. Piskorskii, A.S. Denisova, and R.B. Morgunov. Orientation Dependence of the Magnetic Moments of α-Fe(PrDy)(CoFeB) Microwires // Physics of the Solid State. – 2020. – Т. 62, № 4. С. – 648-652.
3. O.V. Koplak, E.V. Dvoretskaya, D.V. Korolev, R.A. Valeev, V.P. Piskorskii, A.S. Denisova, and R.B. Morgunov. Spin Reorientation Transition in α-Fe Microwires with an Amorphous PrDyCoFeB Shell // Physics of the Solid State. – 2020. – Т. 62, № 8. С. – 1333-1337.
4. О.В. Коплак, Е.В. Дворецкая, К.С. Кравчук, А.С. Усейнов, Д.В. Королев, Р.А. Валеев, В.П. Пискорский, О.С. Дмитриев, Р.Б. Моргунов. Морфология и механические свойства микропроводов PrDyFeCoB // Физика твердого тела. – 2020. – Т. 62, № 12. С. – 2026-2033.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ПАРАМЕТРОВ РКУП НА ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ СПФ Ti-Ni

Карелин Р.Д.[1,2]

[1]*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия*
[2]*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия*
RDKarelin@gmail.com

Применение равноканального углового прессования (РКУП) в цикле термомеханической обработки сплавов с памятью формы (СПФ) на основе Ti-Ni приводит к интенсивному измельчению структуры и соответствующему улучшению механических и функциональных свойств. С точки зрения решения задачи получения объемных заготовок СПФ Ti-Ni с нанокристаллической структурой в работе в ранее проведенных исследованиях была показана перспективность применения РКУП в квазинепрерывном режиме (без пауз и промежуточных подогревов заготовки между проходами) по сравнению с классическим режимом РКУП (с паузами и промежуточными подогревами заготовки между проходами).

В данной работе, с целью продолжение изучения возможностей применения РКУП в квазинепрерывном режиме было проведено сравнительное исследование совокупного влияния геометрии каналов, температуры и степени деформации на эволюцию структуры и комплекса свойств СПФ Ti-Ni для выявлении перспективности его применения с точки зрения формирования полностью нанокристаллической структуры и улучшения механических и функциональных характеристик данной группы сплавов. Температуру деформации изменяли в пределах от 350 до 450 °С. Угол пересечения каналов матрицы составлял 110 и 120 градусов. Количество проходов по разным режимам варьировалось от 2 до 7. Структурные исследования полученных образцов проводили с использованием методов рентгеноструктурного анализа и просвечивающей

электронной микроскопии. Температурный интервал мартенситных превращений изучали с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии. Механические свойства определяли методом одноосного растяжения и твердости по Виккерсу, максимальную полностью обратимую деформацию и температурный интервал восстановления формы – термомеханическим методом.

В результате анализа полученных в работе результатов была определена оптимальная температура проведения РКУП в квазинепрерывном режиме: при угле пересечения каналов φ = 120° – 400 °С, при φ = 110° – 450 °С. Проведение квазинепрерывного РКУП при температуре выше 450 ºС приводит к значительному динамическому разупрочнению заготовки, которое не позволяет сформировать зеренно-субзеренную структуру требуемой дисперсности. Проведение РКУП при температуре ниже 400 °С приводит к преждевременному разрушению заготовки на этапе, который не обеспечивает достижения уровня свойств, полученного в результате РКУП при более высокой температуре. Уменьшение угла пересечения каналов со 120° до 110° и соответствующее этому увеличение истинной накопленной деформации за проход приводит к изменению фазового состава, выражающемуся в увеличении количества промежуточной R-фазы и обеспечивающему аномально высокую пластичность при испытании на растяжение в результате смещения в область комнатной температуры предмартенситного состояния («размягчения» кристаллической решетки) сплава. С повышением температуры квазинепрерывного РКУП с углом пересечения каналов 110° с 350 до 450 °С в околоэквиатомном сплаве Ti-Ni происходит структурно-морфологический переход: форма структурных элементов (зерен и субзерен) изменяется от вытянутой к равноосной, размер структурных элементов увеличивается с менее чем 100 до 100-250 нм, а плотность свободных дислокаций уменьшается, оставаясь в пределах одного порядка. Для формирования смешанной зеренной/субзёренной структуры с размером структурных элементов в наноструктурном диапазоне число проходов при квазинепрерывном РКУП должно быть не менее 5.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90126 «Исследование влияния понижения температуры квазинепрерывного равноканального углового прессования в специальной оболочке на структуру и функциональные свойства сплавов Ti-Ni с памятью формы».

Выражаю благодарность своим научным руководителям в НИТУ «МИСиС»: проф., д.ф.-м.н. С.Д. Прокошкину, в.н.с., к.т.н. И.Ю. Хмелевской, и научным консультантам в ИМЕТ РАН: зав. лаб. № 15 д.т.н., В.С. Юсупову, с.н.с. лаб. № 15, к.т.н. Ф.Р. Карелину и с.н.с. лаб. № 15, к.т.н. В.А. Андрееву.

ВЛИЯНИЕ КАЧЕСТВА ШИХТЫ НА ОТПУСКНУЮ ХРУПКОСТЬ И ХЛАДНОЛОМКОСТЬ СТАЛИ 30ХГСА

Клементьев Д.С.

Россия, Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого, denis.klementev.93@mail.ru

Постоянно повышающиеся требования к качеству выпускаемой продукции черной и цветной металлургии ставят перед инженерами-технологами задачу получения сталей и сплавов, обладающих высоким комплексом физико-механических, технологических и эксплуатационных свойств и способных воспринимать длительно действующие статические, динамические и циклические нагрузки без разрушения.

Одним из эффективных методов получения высококачественных сталей является применение в процессе ее выплавки чистой первородной шихты свободной или почти свободной от вредных примесей. Причем по мнению А.П. Гуляева более важно иметь чистую шихту, чем удалять серу и газы сложными металлургическими приемами.

О причине улучшения физико-механических свойств стали, выплавленной на первородной шихте, большинство авторов высказываются осторожно, и предположительно. Одни видят причину в меньшем содержании примесей и неметаллических включений; другие – считают, что изменение свойств стали, выплавленной на первородной шихте, происходит из-за большего роста зерна при нагреве, чем у стали, выплавленной на ломе. Большинство авторов предполагает, что особые свойства стали, выплавленной на шихте прямого восстановления, вызваны строением, чистотой стали и состоянием границ зерен. Однако вплоть до настоящего времени нет четкого представления о причине такого влияния шихты на свойства сталей.

Цель настоящей работы – исследование влияние качества первородной шихты на отпускную хрупкость и хладноломкость конструкционной среднелегированной стали 30ХГСА, выплавленной

с использованием металлизированных окатышей губчатого железа (ГЖ), обычной металлической шихты (ОМШ) и методом кипящего шлакового слоя (КШС).

Для исследования отпускной хрупкости стали 30ХГСА изготавливали образцы для испытаний на ударную вязкость типа I размерами 44×10×10 мм, которые подвергали закалке от t = 880 ºС в селитру до t = 180 ºС, τ = 15 мин. Структура стали после такой обработки представляет мартенсит и остаточный аустенит (HRC 47–49). Отпуск проводили в камерной печи при температурах 500, 520, 525, 530, 535, 540, 545, 550, 555, 560, 570, 580, 600 ºС партиями по 15 штук (по 5 образцов от каждой плавки). Продолжительность отпуска 2 часа, а затем медленное охлаждение с печью в течение трех часов. После отпуска структура стали сорбито-трооститная. Также проводили исследование хладноломкости стали 30ХГСА после проведения горячей деформации, улучшения и охрупчивающего отпуска при температуре 550 ºС в течение 50 часов.

По результатам определения ударной вязкости после отпуска в интервале температур 500…600 ºС была определена температура максимальной хрупкости, которая соответствует значению 550 ºС.

При температуре охрупчивания 550 ºС отпускали партию из 63 образцов в течение 50 часов (по 21 образцу от плавки) с последующим медленным охлаждением с печью (τ = 3,5 часа). Испытания обработанных образцов (по 3 образца от плавки) проводили при температурах –80…+20 ºС (через 20 ºС). В качестве охлаждающей жидкости применяли смесь сухого льда с бензином. Измерение температуры проводили с точностью ±1 ºС. Выдержка образцов в термостате при заданной температуре не менее 15 минут; время установки замороженного образца в копер с момента извлечения из ванны до удара маятника 2…3 секунды.

Абсолютные значения ударной вязкости стали 30ХГСА, выплавленной на ГЖ, при всех температурах отпуска в интервале 500…600 ºС выше, чем в плавках на ОМШ и на первородной шихте КШС. Сталь, выплавленная на шихте КШС, по содержанию микропримесей, как известно из литературы, занимает промежуточное положение между плавками на ОМШ и ГЖ [3, 7]. Величины a_H после отпуска при температурах 500, 520, 580 и 600 ºС у плавки КШС также являются промежуточными между величинами ударной вязкости в плавках на ОМШ и ГЖ после отпуска при тех же температурах. Однако в интервале температур 530…570 ºС кривая зависимости $a_H = f(T_{ОТП})$ для плавки на полупродукте КШС почти совпадает с подобной кривой у плавки на ОМШ.

Сравнение микроструктур стали 30ХГСА, выплавленной на различной шихте, после закалки и отпуска при температуре хрупкости 550 ºС показало, что разница в структуре плавок отсутствует.

Исследование хладноломкости стали 30ХГСА показало, что во всех плавках с понижением температуры испытаний наблюдается монотонное понижение a_H. Условный порог хладноломкости для стали 30ХГСА определяется при a_H = 30 Дж/см^2.

Во всех трех состояниях наибольшее значение a_H наблюдается у плавки на ГЖ, а наименьшее в плавке на ОМШ (в состоянии охрупчивания и улучшения, или в плавке на КШС (после горячей деформации). В состоянии стали после горячей деформации для плавки на ГЖ условный порог хладноломкости составляет –80 ºС, в плавках на ОМШ и КШС – (–65 ºС). Сдвиг в значениях температуры порога хладноломкости небольшой.

Наибольший уровень a_H наблюдается в состоянии после улучшения и охлаждения на воздухе с температуры 600 ºС. Нижний порог хладноломкости для всех плавок лежит при температуре –80 ºС.

При медленном охлаждении или во время выдержки при температуре 550 ºС происходит обогащение приграничных слоев Cu, Sb, Sn, As и др. Сталь охрупчивается за счет ослабления прочности межзеренных сцеплений и понижения энергии границ. Поскольку во всех плавках количество фосфора приблизительно одинаково, то причину понижения ударной вязкости, вероятно, следует искать в большем количестве сегрегирующих по границам зерен поверхностно-активных примесей Cu, Sb, Sn, As и др.

Фрактографические исследования поверхности излома, проведенные на электронном микроскопе Stereoskan-180, позволили изучить особенности тонкой структуры изломов. Высокая локальность электронного микроскопа делает возможным определение характера разрушения сталей, у которых в области смешанного разрушения в пределах каждого зерна или комплекса зерен имеются участки излома с чашечным или ручьистым строением с димплами вязкого разрушения и фасетками транскристаллитного скола. Исследованию подвергалась только центральная часть излома, т. е. тот участок поверхности, где разрушение происходит в условиях плоскодеформированного состояния.

Появление в изломе первых участков с ручьистым узором свидетельствует о начале перехода металла из вязкого состояния в хрупкое, что соответствует верхнему порогу хладноломкости. По исчезновению участков с чашечным узором можно судить о конце переходной области, т. е. о нижнем пороге хладноломкости.

Изучение изломов образцов плавок после испытания при температуре +20 ºС показало, что характер излома центральной части смешанный, объединяющий элементы хрупкого и вязкого разрушения. Сравнивая изломы отдельных плавок, можно отметить, что наибольшая доля хрупкого межзеренного разрушения наблюдается в плавке на ОМШ, более грязной по примесям и микропримесям; меньше элементов хрупкого разрушения в плавке на первородной шихте КШС и еще меньше на ГЖ. По виду излома можно сделать вывод, что верхний порог хладноломкости лежит при более высокой температуре. С понижением температуры испытания тонкое строение излома изменяется, увеличивается доля хрупкого межзеренного разрушения в изломах всех плавок (особенно это заметно в плавке на ОМШ). Таким образом, переход от чашечного излома к хрупкому межзеренному разрушению еще раз подтверждает, что слабым местом в процессе разрушения после охрупчивающего отпуска являются границы зерен, обогащенные примесями и микропримесями.

Полученные результаты могут быть использованы при создании ресурсосберегающих процессов обработки металлических сплавов и композиционных материалов [1–3].

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

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

Список литературы:

1. Влияние качества шихты на чувствительность стали 30ХГСА к водородному растрескиванию / Н.Н. Сергеев, И.В. Тихонова, А.Н. Сергеев, С.Н. Кутепов, Е.В. Агеев, А.Е. Гвоздев, Д.С. Клементьев // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. – 2019. – Т. 9. – № 1 (30). – С. 37-48.

2. Влияние качества шихты и температуры отжига на формирование зеренной структуры аустенита в стали 30ХГСА / Н.Н. Сергеев, И.В. Тихонова, И.В. Минаев, А.Н. Сергеев, С.Н. Кутепов, Е.В. Агеев, А.Е. Гвоздев, Д.С. Клементьев // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. – 2019. – Т. 9. – № 2. – С. 8-26.

3. Влияние термической обработки на формирование остаточных напряжений в износостойком биметаллическом материале сталь 60-сталь 15-сталь 60 / Н.Н. Сергеев, А.Н. Сергеев, С.Н. Кутепов, А.Е. Гвоздев, А.Г. Колмаков, Д.С. Клементьев // Материаловедение. – 2020. – № 3. – С. 7-11.

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА СВАРКИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ АУСТЕНИТНЫХ СТАЛЕЙ

Костина В.С.

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

e-mail: vskostina@yandex.ru

Известно, что высокоазотистые аустенитные Cr-Ni, Cr-Mn и Cr-Mn-Ni стали склонны при 500-900 °С к прерывистому распаду твердого раствора, пересыщенного при нагреве под закалку, с выделением нитридов хрома. Чем больше степень пересыщения азотом аустенита, тем больше проявляется нестабильность аустенита. Характерной особенностью прерывистого распада аустенита является образование перлитоподобных участков, состоящих из аустенита с равновесным содержанием азота и нитридов Cr_2N [1]. Скорость распада зависит от скорости изменения температуры, что приводит к снижению пластичности и ударной вязкости, ухудшению свариваемости и коррозионной стойкости стали [2-4]. Возникновение прерывистого распада аустенита может быть обусловлено не только условиями эксплуатации при повышенных температурах, но и воздействием термического цикла сварки.

Цель данной работы заключалась в изучении влияния параметра погонной энергии сварки на структуру и свойства сварных соединений для двух марок аустенитных азотсодержащих сталей с ~ 0,5% азота: 04Х20Н6Г11М2АФБ [5] и 05Х22АГ15Н8М2ФЛ [6]. В таблице 1 приведены способы и режимы сварки, размеры свариваемых кромок, использованные присадочные материалы и погонная энергия, рассчитанная по формуле 1 [7]:

$$Q = \frac{kxUxIx60}{vx1000}, \quad (1),$$

где Q – погонная энергия [кДж/мм], U – напряжение [В], I – ток [А], v – скорость сварки [мм/мин],

k – тепловой кпд метода сварки: MMA = 0,8; MAG = 0,8; SAW = 1,0; TIG = 0,6.

Таб. 1. Параметры режимов сварки сталей 04Х20Н6Г11М2АФБ и 05Х22АГ15Н8М2ФЛ и расчетные значения погонной энергии.

№	Свариваемый материал	Способ сварки	Толщина кромки, мм	Присадка	Диаметр присадки, мм	I, А	U, В	v, м/ч	Q, кДж/мм
1	04Х20Н6Г11М2АФБ	Полуавтоматическая дуговая сварка	20	09Х16Н25М6АФС 10Х20Н18М3АФС	1,2	180-220	24-28	16	0,93
2		Ручная дуговая сварка плавящимся электродом	10 45	10Х19Н23Г2М5ФАТ	3	110-140	24-28	3	1,87
3	05Х22АГ15Н8М2ФЛ	Ручная дуговая сварка неплавящимся электродом	22	05Х22АГ15Н8М2Ф 10Х20Н18М3АФС	3 1,2	120-140	24-28	3	3,24
4				05Х22АГ15Н8М2Ф 10Х20Н18М3АФС 25Х23Н16АГ7	3 1,2 1,2	70-100	8-10	3	0,61

Комментируя рассчитанные значения погонной энергии, можно отметить, что самым высоким значением этого параметра характеризуется режим сварки №3. Полученное значение не отвечает рекомендации использовать при сварке аустенитных сталей погонную энергию ≤ 2 кДж/мм [83]. Исследование микроструктуры сварных соединений (№3) подтвердило, что использование высокой погонной энергии приводит к увеличению объема сварочной ванны, выделению некоторого количества перлитоподобных частиц в основном металле вблизи зоны сплавления, сильному оплавлению зерен основного металла, что в итоге оказало влияние на снижение механических свойств сварных соединений (таблица 2). Значения погонной энергии для режимов сварки № 1, 2 и 4 не превышают рекомендуемого показателя. Свариваемые кромки металла всех указанных сварных соединений не отличаются сильным оплавлением зерен. Механические свойства имеют высокие показатели (таблица 2). Ударная вязкость сварных соединений литой стали 05Х22АГ15Н8М2ФЛ (№ 3 и 4) несколько ниже, чем у сварных соединений деформированной стали 04Х20Н6Г11М2АФБ, однако полученные показатели укладываются в критериальные значения ударной вязкости трубопроводного оборудования, работающего под давлением [8]. Изломы всех сварных соединений после испытаний на ударный изгиб имеют квазивязкий характер.

Табл. 2. Механические свойства сварных соединений аустенитных сталей 04Х20Н6Г11М2АФБ и 05Х22АГ15Н8М2ФЛ, полученных дуговыми способами сварки.

№	Сварное соединение	$\sigma_{0,2}$, МПа	$\sigma_в$, МПа	δ, %	ψ, %	KCV, Дж/см^2	KCU, Дж/см^2
1	04Х20Н6Г11М2АФБ / 09Х16Н25М6АФС (металл шва)	520-540	775-785	28,8-30,9	45,5-47,8	95-110	
	04Х20Н6Г11М2АФБ / 10Х20Н18М3АФС (металл шва)	530-550	770-790	33,3-35,8	52,3-55,2	100-107	
2	04Х20Н6Г11М2АФБ / 10Х19Н23Г2М5ФАТ 10 мм	597	800	21	29	≥ 2,0	
	04Х20Н6Г11М2АФБ / 10Х19Н23Г2М5ФАТ 45 мм	578	828	20	34		125
3	05Х22АГ15Н8МФЛ / 05Х22АГ15Н8МФ	218	245	3,6			105
	05Х22АГ15Н8МФЛ / 10Х20Н18М3АФС	174	188	2			94
4	05Х22АГ15Н8МФЛ / 05Х22АГ15Н8МФ	463	519			58	99
	05Х22АГ15Н8МФЛ / 10Х20Н18М3АФС	471	659			38	90
	05Х22АГ15Н8МФЛ / 25Х25Н16АГ7	475	631			51	111

В исследованных сварных соединениях содержание азота в металле шва практически не изменялось по сравнению с его содержанием в металле сварочных присадочных материалов, тогда как толщина свариваемых кромок влияла на формирование зоны термического влияния. У сварных соединений деформируемой стали 04Х20Н6Г11М2АФБ (10 мм) зона термического влияния в виде зоны рекристаллизованных зерен отсутствовала. Зона термического влияния наблюдалась у всех сварных соединений толщиной 20-45 мм. В сварных соединениях стали 04Х20Н6Г11М2АФБ зона

термического влияния имела вид зоны рекристаллизованных зерен; у сварных соединений литой стали 05Х22АГ15Н8МФЛ эта зона характеризовалась незаконченным прерывистым распадом аустенита, с образованием перлитоподобной структуры в остаточном δ-феррите.

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

Список литературы:

1. Приданцев М.В., Талов Н.П., Левин Ф.Л. Высокопрочные аустенитные стали // Металлургия. – 1969. – 248 с.
2. G.V. Raynor and V.G. Rivlin. Phase Equilibria in Iron Ternary Alloys. The Institute of Metals, London, (№. 4), 1988, - 35 p.
3. D.B. Rayaprolu, A. Hendry. High nitrogen stainless steel wire // Materials Science and Technology Materials Science and Technology, 2013, V. 4, № 2, pp. 136-145.
4. J.W. Simmons. Influence of nitride (Cr_2N) precipitation on the plastic flow behavior of high-nitrogen austenitic stainless steel // Scripta Metallurgica et Materialia, Volume 32, Issue 2, 15 January 1995, Pages 265–270.
5. Высокопрочная немагнитная коррозионно-стойкая свариваемая сталь. Патент РФ № 2205 889, опубликован 10.06.2003 г., Бюл. №, Банных О.А., Блинов В.М., Костина М.В., Лякишев Н.П., Ригина Л.Г., Горынин И.В.; Рыбин В.В.; Малышевский В.А.; Калинин Г.Ю.; Ямпольский В.Д.; Буцкий Е.В.; Римкевич В.С.; Сидорина Т.Н.
6. Высокопрочная литейная немагнитная коррозионно-стойкая сталь и изделие, выполненное из нее. Патент РФ № 2445397, опубликован 23.06.2010, О.А. Банных, В.М. Блинов, Е.В. Блинов, М.В. Костина, С.О. Мурадян, Л.Г. Ригина и др.
7. http://www.impulse.su/images/categories/pdf/Welding_RU.pdf.
8. ПНАЭ Г-7-002-86 «Нормы расчета на прочность оборудования и трубопроводов атомных энергетических установок. Приложение 2 Методы определения механических свойств конструкционных материалов. 5 Методика определения критической температуры хрупкости».

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ И СПОСОБНОСТЬ ВЫСОКОПРОЧНОЙ КОРРОЗИОННОСТОЙКОЙ МАРТЕНСИТНОЙ СТАЛИ К ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ ОСАДКОЙ

Кудряшов А.Э.

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

Ранее было показано, что в зависимости от режима термической обработки в коррозионностойкой мартенситной стали Cr-Ni-N стали может формироваться микроструктура азотистого мартенсита различной морфологии (тонкопластинчатого, либо мартенсита отпуска; с наноразмерными, либо субмикронными прослойками остаточного аустенита; с различным количеством и размером частиц нитридной фазы). Цель работы – оценка влияния термической обработки и деформации на упрочнение / разупрочнение) стали с 0,17% N и выбор режимов термической обработки заготовок для болтов, после которых возможна их холодная деформации осадкой до 70%, без образования трещин.

Исследовали прутки стали (ЭШП) в состоянии заводской поставки, варьировали температуры закалки и отпуска (старения). Твердость определяли по ГОСТ 9450-76. Испытания на растяжение проводили по ГОСТ 1497-84 при 20 ºС, Испытания на осадку со степенью обжатия 50 и 70% проводили при 20 ºС, по ГОСТ 8817-82, на обточенных цилиндрах ∅ 8,5 мм. Осадка образца под действием сжимающего усилия вдоль его оси служит для определения способности металла выдерживать заданную относительную степень деформации, а также для выявления поверхностных дефектов. Образец считается выдержавшим испытание, если после достижения заданной относительной степени деформации при осадке на боковой поверхности образца не наблюдается возникших или раскрывшихся трещин, закатов, надрывов.

Анализ результатов измерения твердости по сечению образцов после осадки показал следующее.

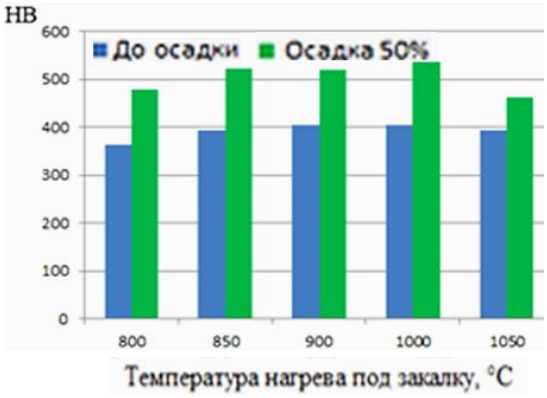


Рис. 1 – Твердость закаленной от разных температур азотосодержащей мартенситной стали до и после осадки на 50%

Вариации температур нагрева под закалку 800-1050°С, с шагом в 50°С. Повышение температуры нагрева под закалку выше 800°С до 950-1000°С повышает твердость образцов в исходном (до осадки) состоянии. Это связано с растворением нитридной фазы и формированием при охлаждении стали структуры азотистого пакетного мартенсита. Твердость максимальна после закалки от 1000°С, затем её значения снижаются, что связано с ростом зерна. Осадка на 50% образцов после закалки приводит к увеличению твердости стали примерно на 28-29%, исключением является закалка от температуры 1050 °С, которая упрочняется всего на 17% (рисунок 1). Уменьшение твердости происходит из-за укрупнения начального зерна аустенита. При этом сохраняется та же зависимость твердости от температуры нагрева под закалку. Осадка на 70% приводит к дополнительному упрочнению за счет наклепа, однако достигаемая степень упрочнения существенно меньше, чем после осадки на 50%.

Закалка и отпуск (старение) при температуре 400 °С обеспечивают наибольшую твердость как до, так и после осадки (см. рисунок 2). Это связано с эффектом дисперсионного твердения: выделившиеся при старении мелкие частицы нитридов хрома являются барьером для движения дислокаций при пластической деформации.

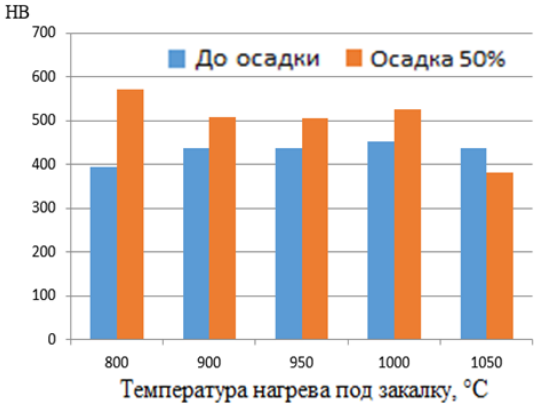


Рис. 2 – Твердость стали после закалки и отпуска при 400 °С до и после осадки на 50%

Для подвергнутого старению металла эффект упрочнения за счет деформационного наклепа при 50%-ной осадке ниже, чем для закаленного металла, а осадка на 70% приводит к значениям твердости даже более низким, чем после осадки на 50%.

Закалки и отпуск при 640°С. Высокий отпуск при 640 °С приводит к разупрочнению стали. Это связано с увеличением количества остаточного аустенита, снижением плотности дислокаций в кристаллах α- мартенсита, коагуляцией частиц нитридной фазы [1]. Степень упрочнения наклепом также падает и составляет в среднем порядка 10-30% в зависимости от температуры нагрева под закалку (рисунок 3).

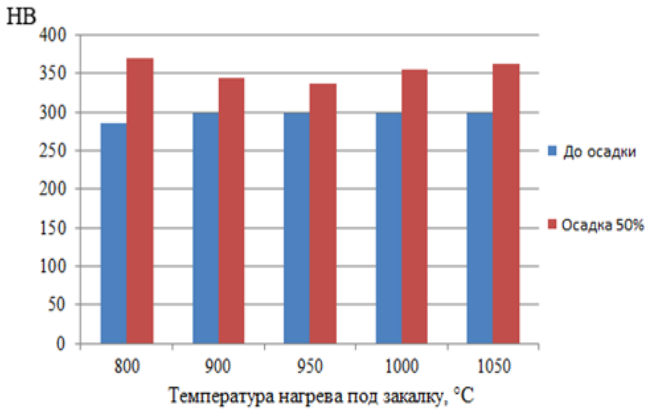


Рис.3 – Твердость стали после закалки и отпуска при 640 °С до и после осадки на 50%

После закалки от температуры 800 °С, в т.ч. закалки с последующими тепловыми выдержками при 400 и 640 °С, наблюдается самый высокий эффект упрочнения за счет осадки на 50% (см. рис.4).

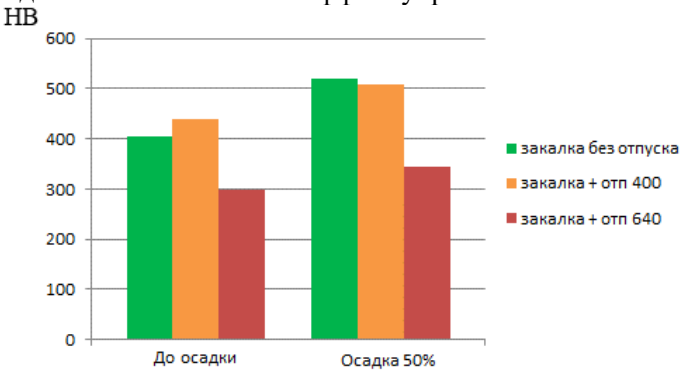


Рис.4. Показатели твердости стали после закалки от 800ºС и старения при 400 °С, 640 °С до и после осадки на 50%.

Влияние термообработки и деформации на структуру металла представлено на рис.5.

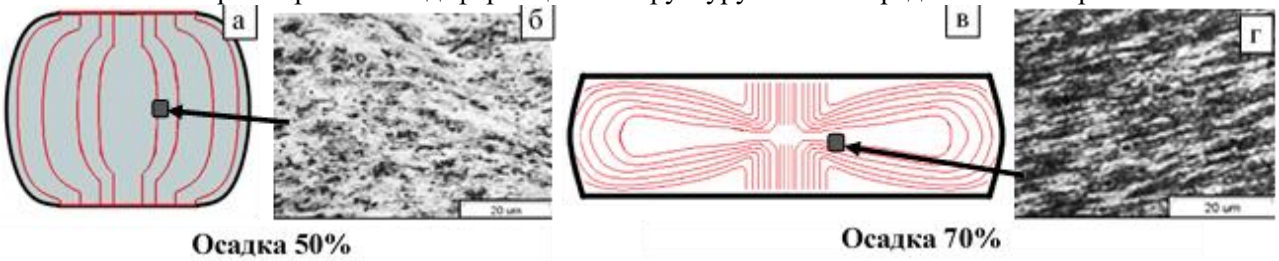


Рис.5. Схема течения металла (а, в) и микроструктура в указанных на схеме точках сечения (б, г) при осадке на 50% и 70% упрочненного металла (закалка 850 °С + старение 400 °С)

Трещин при осадке образцов на 50% (после всех видов термообработки) не обнаружено. Однако после осадки на 70% ряд структурных состояний, сформированных термообработкой, вызывает образование трещин в металле. Наименее пластичным и склонным к трещинообразованию при деформации осадкой на 70% является металл в состоянии после закалки на мартенсит в интервале температур свыше 800ºС. В состаренном при 400ºС, наиболее упрочненном, состоянии трещины при осадке на 70% появляются после старения, закаленного от 1000ºС металла, когда сталь обладает наиболее высокой прочностью.

Заключение:

1) Для обеспечения наименьшего сопротивления пластической деформации и во избежание брака по трещинам при холодной объемной штамповке металла прутков изученной стали при высадке из них заготовок для болтов, следует использовать металл после закалки от температуры выше 800, но ниже 1000ºС, с последующим отпуском при температуре ~640ºС. Разупрочненный такой обработкой мартенсит отпуска характеризуется пределом текучести 800-850 МПа и высоким относительным сужением поперечного сечения 66%.

2) Варьируя сочетание термической и деформационной обработки изученной стали, можно обеспечить ее высокое упрочнение при сохранении технологической пластичности.

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

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ОТПУСКА НА МЕХАНИЧЕСКИЕ И КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИ УПРОЧНЕННОЙ СТАЛИ

Кутепов С.Н.

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

При производстве арматурной стали Ст5 за счет изменения режимов охлаждения после прокатки можно получать механические свойства в пределах IV…VII классов прочности. Аналогичная прочность достигается и на горячекатанной стали после электротермического упрочнения. Однако область применения арматурных сталей высокой прочности ограничена вследствие их повышенной чувствительности к коррозионно-механическому разрушению [1], которое наблюдается при эксплуатации строительных конструкций в условиях химических, металлургических и других промышленных предприятий.

Для правильного выбора области применения арматурной стали Ст5 периодического профиля необходимо знать, как влияет повышение кратковременной прочности на ее длительную коррозионную прочность в агрессивных средах, вызывающих водородное растрескивание (ВР). Длительную коррозионную прочность стержневой арматуры из стали Ст5 периодического профиля определяли на натурных образцах (Ø14 мм и l = 400 мм). Для создания условий эксперимента максимально приближенных к эксплуатационным, испытания проводили в водном растворе серной кислоты с добавлением роданистого аммония (4,5% H_2SO_4 + 2,5% NH_4CNS) при комнатной температуре с катодной поляризацией D_K = 60 А/м^2 и уровне рабочих растягивающих напряжениях $\sigma_Э = 0{,}6\sigma_В$.

Анализ результатов исследования влияния непостоянства механических свойств по длине стержня (l = 80 м) и его концевой части (l = 16 м) на длительную коррозионную прочность показал, что значения прочности, полученные в начале и конце прокатки, отличаются на 100…150 МПа при длине стержня l = 80 м, что обусловлено изменением температуры прокатки в чистовой клети прокатного стана. Длительная прочность стали Ст5 полученной методом высокотемпературной термомеханической обработки (ВТМО) при испытаниях на ВР под напряжением $0{,}6\sigma_В$ составляет от 15 до 28 мин и зависит от незначительного колебания прочности прутка, обусловленного изменением температуры прокатки в чистовой клети.

Для определения влияния отпуска на механические свойства и стойкость против ВР проводили нагрев стали Ст5 после ВТМО в диапазоне температур 200…600 ºС с интервалом 100 ºС в печах сопротивления и электрическим способом на установке ЭТУ-1. При электроотпуске нагрев натурных образцов проводился со скоростью 20 ºС/сек с последующим охлаждением на воздухе, а продолжительность выдержки при печном отпуске составляла 1 час. Температуру нагрева контролировали термопарами, которые зачеканивали в арматурный стержень на глубину 2 мм. После термообработки натурные образцы подвергали испытаниям на растяжение (для определения механических характеристик) и длительную коррозионную прочность.

По результатам проведенных механических испытаний было установлено, что электроотпуск арматурной стали при температурах вплоть до 400 ºС вызывает незначительное разупрочнение арматуры, а повышение температуры отпуска до 500 и 600 ºС приводит к резкому понижению ее прочности [2]. В результате отпуска происходят структурные изменения, но в силу того, что электронагрев длится несколько десятков секунд, то все структурные превращения сдвигаются в область более высоких температур [3].

Увеличение стойкости арматурной стали против ВР, начиная с температуры отпуска 200 ºС, вероятно, связано с уменьшением уровня остаточных напряжений и процессами коагуляции карбидных включений. Следовательно, увеличение длительности отпуска или повышение его температуры должно приводить к увеличению длительной коррозионной прочности стали в коррозионных средах. Это предположение подтверждается результатами коррозионных испытаний стали Ст5, подвергнутой электроотпуску при 500 и 700 ºС и отпуску с нагревом в печи [2].

Анализ полученных результатов показал, что длительная коррозионная прочность арматурной стали в значительной степени, зависит от механических свойств, различный уровень которых достигается за счет изменения режима отпуска после ВТМО.

Различную прочность можно получить и в результате дополнительного электроотпуска. Повышение температуры электронагрева до 400 ºС вызывает незначительное разупрочнение арматуры, но обеспечивает заметное увеличение ее долговечности.

В результате электроотпуска при температурах выше 400 ºС значительно повышается пластичность стали, но понижается ее прочность. За время 30 сек при электроотпуске стержень нагревается до температуры 700 ºС. Варьируя время электроотпуска, легко получить необходимую его температуру. После электроотпуска и отпуска с печного нагрева на равную прочность (700 и 500 ºС соответственно) время до разрушения стали Ст5 различается несущественно, особенно при напряжениях меньше 600 МПа.

На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что долговечность стали Ст5 в условиях воздействия агрессивной среды, вызывающей ВР определяется в основном прочностью и в меньшей степени – методом ее достижения. Поэтому при использовании арматурной стали Ст5 необходимо учитывать ее склонность к ВР и ограничивать применение в высокопрочном состоянии (свыше 1450 МПа) в конструкциях, эксплуатируемых в условиях воздействия агрессивных сред, вызывающих ВР.

Полученные результаты могут быть использованы при создании ресурсосберегающих процессов обработки материалов [4-7].

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

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

Список литературы:

1. Криштал М.А., Сергеев Н.Н., Эпштейн Л.Е. Влияние прочности арматурной стали на стойкость в наводороживающих средах // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1984. – № 11. – С. 59-61.
2. Влияние технологических режимов упрочнения арматурного проката для композиционных железобетонных конструкций на чувствительность к коррозионно-механическому разрушению / Н.Н. Сергеев, В.В. Извольский, А.Н. Сергеев, С.Н. Кутепов, А.Е. Гвоздев, О.В. Пантюхин // Известия Тульского государственного университета. Технические науки. – 2019. – № 3. – С. 558-568.
3. Физико-механические и коррозионные свойства металлических материалов, эксплуатируемых в агрессивных средах: монография / Н.Н. Сергеев, А.Н. Сергеев, С.Н. Кутепов, А.Е. Гвоздев, М.В. Ушаков, В.В. Извольский. – Тула: Изд-во ТулГУ, 2019. – 553 с.
4. Влияние режимов высокотемпературной термомеханической обработки на механические свойства арматурного проката / Н.Н. Сергеев, А.Н. Сергеев, С.Н. Кутепов, А.Е. Гвоздев, Е.В. Агеев // Известия Юго-Западного государственного университета. – 2019. – Т. 23. – № 2. – С. 29-52. DOI: 10.21869/2223-1560-2019-23-2-29-52.
5. Влияние температуры отпуска на стойкость арматурной стали 20ГС2 против водородного растрескивания / Н.Н. Сергеев, А.Н. Сергеев, С.Н. Кутепов, А.Е. Гвоздев, Е.В. Агеев // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. – 2018. – Т. 8. – № 2 (27). – С. 54-67.
6. Влияние режимов отпуска на длительную прочность арматурных сталей в водородсодержащих средах / Н.Н. Сергеев., А.Н. Сергеев, С.Н. Кутепов, А.Е. Гвоздев, О.В. Пантюхин // Известия Тульского государственного университета. Технические науки. – 2018. – Вып. 8. – С. 94-107.
7. Влияние микроструктурных факторов и термической обработки на коррозионную стойкость арматурной стали класса А600 / Н.Н. Сергеев, В.В. Извольский, А.Н. Сергеев, С.Н. Кутепов, А.Е. Гвоздев, Е.В. Агеев, Д.С. Клементьев // Известия Юго-Западного государственного университета. – 2018. – Т. 22. – № 2(77). – С. 52-63.

ПОДХОД К ПОВЫШЕНИЮ УСТАЛОСТНОЙ ПРОЧНОСТИ КОНСТРУКЦИОННОЙ TRIP-СТАЛИ ПРИ ПОМОЩИ НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ

Ларионов М.Д.

Россия, ИМЕТ РАН, mlarionov@imet.ac.ru

В настоящее время существует потребность в конструкционных сталях обладающих высокой прочностью и пластичностью, способных к высокой степени поглощения энергии, например, во

время автомобильных происшествий. Таким материалом выступают TRIP и TWIP стали. Их также применяют в авиации в высоконагруженных деталях, например, в торсионах вертолетных лопастей. Однако при эксплуатации, вследствие накопления мартенсита деформации, особенно в поверхностных слоях происходит формирование концентраторов напряжения. В наибольшей степени, этому эффекту подвержены стали с мартенситом, наведенным деформацией (TRIP-стали), что приводит разрушению изделий при меньших, в сравнение с кривой усталости, нагрузках. Был проведен ряд работ, посвящённых определению оптимальных, для достижения максимальных усталостных характеристик, соотношений мартенсита деформации к аустениту [1-3]. На рисунке 1 представлена кривая усталости для стали с TRIP- эффектом ВНС-9Ш.

Рис.2 – Кривая усталости ВНС-9Ш [4]

Для уменьшения степени влияния концентраторов напряжения на поверхности стали, предполагается применить напыление нитридов металлов, например, CrN, TiN, Mo_2N и другие [5]. Данные покрытия хорошо себя зарекомендовали в качестве покрытий повышающих усталостные свойства сталей.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 20-08-00556 А.

Список литературы:

1. Terent'ev V.F., Slizov A.K., Prosvirnin D.V. TRIP effect in austenitic–martensitic VNS9-Sh steel at various strain rates //Russian Metallurgy (Metally). – 2016. – Т. 2016. – №. 10. – С. 946-950. https://link.springer.com/article/10.1134/S0036029516100220

2. Терентьев В.Ф., Слизов А.К., Просвирнин Д.В. Проявление трип-эффекта в аустенитно-мартенситной стали ВНС9-Ш при различных скоростях деформации // Деформация и разрушение материалов. – 2016. – №. 1. – С. 14-18. https://elibrary.ru/item.asp?id=25318765

3. Терентьев В.Ф., Слизов А.К., Просвирнин Д.В. Оценка оптимального количества мартенсита деформации для тонколистовой аустенитно-мартенситной трип-стали ответственного назначения //Деформация и разрушение материалов. – 2017. – №. 3. – С. 33-37.

4. Терентьев В.Ф., Просвирнин Д.В., Слизов А.К., Кобелева Л И., Марченков А.Ю., Ашмарин А.А., Сиротинкин В.П. Особенности поведения тонколистовой аустенитно-мартенситной трип-стали ВНС9-Ш в условиях статического и циклического деформирования. Деформация и разрушение материалов, 2017, №8, с. 39-47.

5. Twu M. J. et al. Effects of TiN, CrN and TiAlN coatings using reactive sputtering on the fatigue behaviour of AA2024 and medium carbon steel specimens //Journal of Experimental Nanoscience. – 2016. – Т. 11. – №. 7. – С. 581-592.

ВЛИЯНИЕ ТЕРМОПЛАСТИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВОЙ КОРРОЗИОННОСТОЙКОЙ АЗОТОСОДЕРЖАЩЕЙ МАРТЕНСИТНО-АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ 16Х15АН3МД2

Лукин Е.И.

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

flattop@yandex.ru

Надежность и долговечность высоконагруженных деталей и конструкций, изготовленных из коррозионностойких азотсодержащих мартенситно-аустенитных сталей, работающих в условиях

одновременного воздействия высоких нагрузок и коррозионной среды, существенно зависит от уровня прочности и сочетания механических свойств этих сталей. Термопластическая обработка может оказывать значительное влияние на формирование структуры и свойства таких сталей.

Целью настоящей работы было изучение влияния термопластической обработки на структуру и механические свойства новой коррозионностойкой азотосодержащей мартенситно-аустенитной стали 16Х15АН3МД2.

Сталь 16Х15АН3МД2 выплавляли в индукционной печи. Слитки стали ∅ 90 мм ковали при 1150÷1170ºС на заготовки □ 40х40 мм, температура конца ковки 950-900 ºС. После ковки заготовки подвергали горячей прокатке в интервале температур 1100-850 ºС с суммарным обжатием 30% и последующей термической обработкой. Рентгеноструктурный анализ прокатанных образцов проводили при комнатной температуре на дифрактометре Shimadzu XRD-6000. После прокатки образцы подвергали обработке холодом с последующим отпуском. Оже-спектральный анализ проводили на Оже-электронном микроанализаторе Jeol JAMP-9500f. Твердость образцов измеряли по Роквеллу при нагрузке 150 кг в соответствии с ГОСТ 9013-59. Испытания на растяжение проводили по ГОСТ 1497-84 на установке Instron 3382. Испытания на ударный изгиб в соответствии с ГОСТ 9454-78 и ГОСТ 9450-76 на маятниковом копре Zwick/Roell Amsler RKP-450.

Стандартной термической обработкой для коррозионностойких сталей переходного класса является закалка от 1000 - 1100°С с или без обработки холодом и последующий отпуск. Основным недостатком высокотемпературного нагрева под закалку является снятие внесенного предварительной деформацией наклепа, рост зерна и зернограничные выделения при отпуске карбонитридных частиц. Ускоренное охлаждение стали при температуре окончания горячей деформации, ниже температуры начала собирательной рекристаллизации, без использования последующего высокотемпературного нагрева под закалку позволяет устранить указанный недостаток. В процессе такой обработки может быть сформирована мелкозернистая структура с заданным количеством и высокой плотностью дефектов мартенсита и аустенита без зернограничных выделений карбонитридов при отпуске. В результате применения предлагаемой обработки могут быть получены более высокие показатели прочности (σ_B > 1800 МПа, $\sigma_{0,2}$ > 1600 МПа) при сохранении пластичности достаточной для практического использования.

Результаты исследований показали что, с повышением температуры прокатки стали снижается прочность и возрастает пластичность и ударная вязкость, что связано с увеличением количества аустенита, снижением дефектности обеих фаз, увеличением размера зерна (таб. 1). Лучшее сочетание механических свойств стали достигается после прокатки 1000 - 900ºС со степенью деформации 30% с последующим охлаждением в воде от температуры окончания деформации (таб. 1).

Табл. 1- Влияние температуры горячей прокатки (ε = 30%) и обработки холодом при -196°С на структуру и механические свойства стали 16Х15АН3МД2.

Температура прокатки, °С	**V_α, %**	**a_α,[Å]**	**V_γ,%**	**a_γ,[Å]**	**HRC**	**Dср, мкм**	**σ_B, МПа**	**$\sigma_{0,2}$, МПа**	**δ, %**	**ψ, %**	**KCU, МДж/м^2**
950-850	25 60	2,867	75 40	3,590	42 47	23	1800 2050	690 1400	14 8	26 14	0,56 0,25
1000-900	15 53	2,874	85 47	3,594	40 50	11	1740 1880	660 1300	19 13	28 16	0,85 0,50
1050-950	5 40	2,876	95 60	3,596	31 48	18	1560 1680	630 1180	25 15	29 19	1,32 0,70
1100-1000	3 30	2,880	97 70	3,600	26 45	38	1360 1480	590 1080	35 19	30 22	1,64 0,90

[1]-в числителе указаны значения после горячей прокатки, в знаменателе – после горячей прокатки и обработки холодом при -196°С – 1 час.

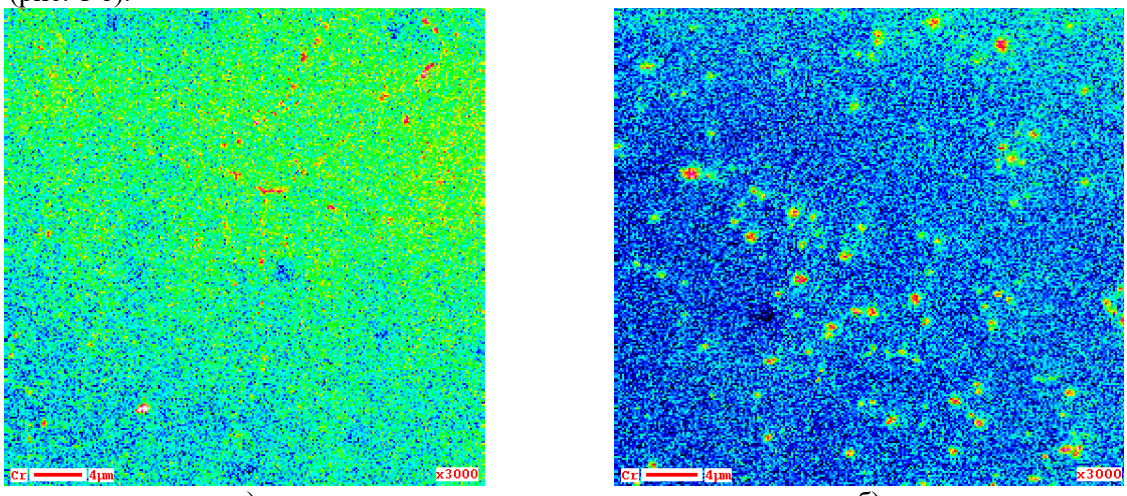
После обработки холодом горячекатаных образцов стали 20Х15АН3МД2 количество мартенсита увеличилось, повысилась прочность, и снизилась пластичность и ударная вязкость.

Микроструктура стали 20Х15АН3МД2 после прокатки при 1000-900°С, представляет собой высокодефетный (по сравнению с закалкой) аустенит (~85%) и небольшое количество мартенсита (~14%), а так же дисперсных (100-200 нм) округлых частиц карбонитридов (~1%) типа $Me_{23}(C,N)_6$,

равномерно расределенных по объему зерна. В структуре стали не наблюдали зернограничных карбонитридных выделений.

Нагрев при 400°С стали 16Х15АН3МД2 закаленной от 1000°С приводит к выделению дисперсных частиц карбонитрида $Cr_{23}(C,N)_6$ преимущественно по границам зерен (рис. 1 а). После указанной обработки сталь 16Х15АН3МД2 имеет следующие механические свойства (σ_B = 1650 МПа, $\sigma_{0,2}$ = 1450 МПа, δ = 14%, ψ = 30%, KCU = 0,55 МДж/м^2)

Горячая прокатка с охлаждением в воду с температуры окончания деформации и обработка холодом приводят к выделению дисперсных частиц карбонитрида $Cr_{23}(C,N)_6$ равномерно в теле зерна (рис. 1 б).



а) б)

Рис. 1 – Карты распределения Cr в коррозионностойкой азотосодержащей мартенситно-аустенитной стали 16Х15АН3МД2: а) - закалка 1000°С + отпуск 400°С; б) – горячая прокатка 1000-900°С + обработка холодом -196°С + отпуска 400°С

Микроструктура стали 16Х15АН3МД2 после прокатки при 1000-900°С, обработки холодом и последующим отпуском при 400°С, представляет собой высокодефетный (по сравнению с закалкой) пакетный мартенсит (~75%) с прослойками высокодефектного остаточного аустенита (~25%), а так же небольшого количества дисперсных (100-200 нм) округлых частиц карбонитридов типа $Me_{23}(C,N)_6$ равномерно расределенных по объему зерна (рис. 1 б). В структуре стали не наблюдали зернограничных выделений (рис. 1 б).

Таким образом, показана возможность повышения прочности, при сохранении пластичности достаточной для практического использования стали 16Х15АН3МД2, которая после прокатки при 1000-900°С, обработки холодом и последующим отпуском при 400°С – 2 ч. имеет уникальное сочетание механических свойств: высокую прочность (σ_B = 1900 МПа, $\sigma_{0,2}$ = 1750 МПа), повышенную пластичность (δ = 13%, ψ = 46%) и ударную вязкость (KCU = 0,5 МДж/м^2).

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

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВКИ НИКЕЛЯ НА СТЕКЛООБРАЗУЮЩУЮ СПОСОБНОСТЬ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА В АМОРФНЫХ СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА

Милькова Д.А.

Россия, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», milkovadaria@gmail.com

В настоящее время перспективными материалами в электротехнической сфере являются магнитомягкие аморфные материалы. По сравнению с кристаллическими материалами у данных сплавов отсутствуют дефекты кристаллического строения, поэтому они демонстрируют уникальных комплекс магнитных и физических свойств. Кроме этого технология получения данных материалов является безотходной, экологически чистой, при которой затрачивается меньше электроэнергии, чем при получении стандартных кристаллических материалов. Благодаря этим свойствам аморфные материалы применяют в качестве сердечников трансформаторов.

В данной работе исследовались аморфные сплавы системы $(Fe_{1-x}\text{-}Ni_x)_{79}P_5B_{12}Si_3C_1$, где за x было принято от 0 до 0,6. Аморфные ленты были получены с помощью закалки расплава на вращающийся медный диск. Структура сплавов была исследована методом рентгеновской дифракции. С помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) была изучена кинетика кристаллизации сплавов. Измерения магнитных свойств проводились на гистерезисграфе и вибрационном магнитометре.

У исследуемых аморфных лент была оценена термическая стабильность с помощью ДСК анализа. При атомной доли никеля в сплавах до 39,5 % наблюдается одноступенчатый характер кристаллизации, а при большем количестве никеля процесс кристаллизации идет в два этапа, то есть наблюдается два экзотермических пика. Кроме того, содержание никеля в сплавах влияет на значения характеристических температур (температур стеклования, кристаллизации), причем с увеличением содержания никеля в сплаве процессы кристаллизации начинаются при более низких температурах. Было также выявлено при изучении кинетики кристаллизации, что сплавы с большим содержанием Ni менее стабильны, поэтому для кристаллизации расплавов затрачивается меньше энергии. Энергия активации у сплава без Ni составила 410 кДж/моль, в то время как при содержании в сплаве никеля 47,4 ат.% - 320 кДж/моль.

Для снятия релаксации напряжений после литья применялся докристаллизационный отжиг при температуре на 20 ° ниже температуры расстеклования с временем выдержки от 10 до 60 мин ко всем исследуемым аморфным лентам. Наилучший комплекс магнитных свойств получился у сплавов после 20-минутного отжига. Следовательно, продолжительный отжиг сплавов не желателен, так как начинает проходить кристаллизация, которая приводит к ухудшению магнитных свойств. Наилучшие значения коэрцитивной силы получились у сплавов с атомной долей никеля свыше 31,4 %, они варьируются от 0,6 А/м до 1,1 А/м, в то время как у сплавов с малой добавкой никеля и без него значения составили 2,7 А/м, 3,4 А/м, соответственно. Также было выявлено, что процентное содержание никеля и железа в сплавах напрямую влияет на намагниченность насыщения, причем, чем меньше никеля и больше железа, тем выше намагниченность насыщения. Данный эффект объясняется тем, что магнитным доменам труднее перестраиваться в сплавах без никеля и с малой добавкой никеля до 15,8 ат.%, поэтому намагниченность насыщения выше и составляет 1,62 Тл и 1,37 Тл, в то время как при большем содержании никеля в сплаве она равна менее 1 Тл.

ФОРМИРОВАНИЕ МИКРОСФЕР МАГНЕТИТА И БЕМИТА В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Михайлов В.И.

Россия, *Федеральный исследовательский центр «Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук», system14@rambler.ru*

Разработка новых недорогих, экологичных, стабильных и одновременно высокоэффективных адсорбентов является одной из важнейших задач для решения проблемы загрязнения сточных вод промышленных предприятий тяжелыми металлами и красителями. Удобными с точки зрения возможности использования в различных вариантах адсорбционной водоочистки являются магнитные адсорбенты, которые могут быть легко отделены от очищенной воды с использованием магнита (в лабораторных условиях) или высокопроизводительного магнитного сепаратора (в промышленных условиях). Здесь наиболее подходящим вариантом с точки зрения стоимости, экологической и биологической безопасности представляется использование адсорбентов на основе магнетита Fe_3O_4. Однако магнетит в чистом виде использовать для адсорбционных применений нецелесообразно ввиду незначительного количества адсорбционно-активных центров на поверхности (отсутствия функциональных групп) и высокой плотности материала в целом. Чтобы преодолеть вышеуказанные недостатки, магнетит используют или как компонент композиционного материала совместно с веществами, имеющими высокую удельную поверхность, или в качестве магнитного ядра, на поверхность которого наносят адсорбционно-активные вещества различной природы (полимеры, оксиды металлов и кремния, углерод и др.).

Ввиду повышенной удельной поверхности, в адсорбционных приложениях перспективны наноразмерные частицы. С другой стороны, для реализации адсорбции в колоночном режиме желательно использовать гранулированные адсорбенты, что позволяет снизить сопротивление движению жидкости. В связи с этим привлекательными объектами являются микроразмерные сферические зерна адсорбента. С точки зрения воспроизводимости, безопасности для окружающей

среды, возможности получения монодисперсных порошков, варьирования размеров, формы частиц, текстурных характеристик и адсорбционных свойств наиболее выгодно смотрится гидротермальный метод получения, позволяющий варьировать условия синтеза (температуру, давление, время, концентрацию компонентов) в широких пределах. По гидротермальному синтезу микросфер магнетита встречаются только единичные работы.

В данной работе изучено влияние условий гидротермального синтеза и состава исходных растворов на морфологию и свойства порошков бемита и магнетита. Определены оптимальные условия для получения микроразмерных частиц сферической формы. Показано, что микросферы магнетита, полученные с использованием полиакриламида в гидротермальных условиях, имеют в водной среде отрицательный дзета потенциал, в то время как микросферы бемита – положительный. Путем пропитки отрицательно заряженных микросфер магнетита в положительно заряженном гидрозоле AlOOH получены структуры "ядро Fe_3O_4-оболочка AlOOH" (AlOOH@Fe_3O_4). По аналогии проведена модификация микросфер бемита наночастицами магнетита. Ожидается, что система AlOOH@Fe_3O_4 будет проявлять более высокие адсорбционные свойства по отношению к токсичным анионным формам тяжелых металлов (например Cr(VI)) и анионным красителям по сравнению с чистыми микросферами магнетита ввиду изменения поверхностного заряда зерен и удельной поверхности.

Автор выражает благодарность Ситникову П.А., Мартакову И.С., Крючковой А.В. за проведение экспериментов и обсуждение результатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации № МК-233.2019.3 «Разработка магнитных адсорбционных материалов для извлечения токсичных соединений шестивалентного хрома из растворов».

ДИНАМИЧЕСКОЕ СТАРЕНИЕ Cu-Cr-Zr СПЛАВА В ПРОЦЕССЕ БОЛЬШОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

Морозова А.И.

[1]Россия, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Белгородский государственный национальный исследовательский университет», morozova_ai@bsu.edu.ru

Современные производство и применение электротехнических материалов предъявляют с каждым годом все более высокие требования к прочности и электрической проводимости медных сплавов. Данные свойства критичны при миниатюризации и облегчении конструкций электронных изделий, повышении надежности передвижения железнодорожного транспорта, в том числе высокоскоростного, увеличении срока эксплуатации коллекторных пластин электрических двигателей и электродов контактной сварки, диверторных материалов и во многих других значимых промышленных применениях. Значительная часть исследований последних лет сфокусирована на сплавах системы Cu-Cr-Zr. В данных сплавах за счет стандартной термической обработки закалкой и старением удается сформировать наноразмерные частицы, эффективно упрочняющие медные сплавы на 100-150 МПа. Дополнительное упрочнение в медных сплавах может быть обеспечено формированием ультрамелкозернистой структуры, сформированной воздействиями больших пластических деформаций и дисперсных частиц. Из литературы известно, что фазовый состав оказывает влияние на деформационное поведение сплавов в процессе больших деформаций. Крупные и мелкие частицы могут разным образом влиять на формирующиеся в процессе деформации структуры, облегчая или затрудняя формирование полос микросдвига. Поэтому целью настоящей работы было исследование влияние предварительной термообработки на формирование микроструктуры Cu-Cr-Zr сплава в процессе интенсивной пластической деформации.

Материал и методики.

В качестве материала исследования был выбран сплав Cu-0,1%Cr-0,1%Zr (вес.%). Сплав был подвергнут трем различным термообработкам (ТО): обработке на получение пересыщенного твердого раствора при температуре 920 °С в течение 1 ч с последующем охлаждением в воде (закалка), закалке и старению при температуре 500 °С в течение 4 ч (старение 1) и закалке со старением при температуре 550 °С в течение 4 ч. После термообработки сплав был подвергнут 1, 2, 4 и 8 проходам равноканального углового прессования при температуре 400 °С по маршруту B_c. Угол пересечения каналов матрицы составлял 90 °. Микроструктура сплава была исследована с помощью растрового электронного микроскопа NanoSem Nova 450 FEI, оснащенного приставкой для анализа обратно рассеянных электронов (EBSD-анализ), и просвечивающего электронного

микроскопа Jeol JEM 2100. Размер зерен был рассчитан как среднее значение между размером, измеренным методом горизонтальных и вертикальных секущих, плотность дислокаций оценивали по фотографиям ПЭМ методом подсчета выхода линий дислокаций на поверхность фольги, долю ультрамелкозернистой структуры (зерен размером менее 2 мкм) и большеугловых границ определяли по картам EBSD-анализа с использованием программного обеспечения OIM Analysis. Образцы для электронной микроскопии готовили методом электрополировки в электролите 25% HNO_3, 75%CH_3OH при температуре -20 °C и напряжении 10 В с помощью установки Tenupol-5. Электрическую проводимость измеряли вихретоковым методом с помощью прибора Константа К-6.

Результаты и обсуждение.

Микроструктура после ТО. После закалки мелкие частицы вторых фаз были растворены в твердом растворе меди, на фотографиях микроструктуры наблюдалась чистая медная матрица. Размер зерен составлял около 140 мкм, плотность дислокаций – порядка 10^{13} м$^{-2}$. Старение при температуре 500 °C привело к формированию дисперсных частиц, обогащенных Cr, преимущественно сферической форм размером 5-7 нм равномерно распределенных в медной матрице. Повышение температуры старения обеспечило выделение крупных игольчатых частиц Cr, вытянутых вдоль направления (100), длина частиц около 20-25 нм, толщина 5-10 нм.

Микроструктура после РКУП. Равноканальное угловое прессование медного сплава сопровождается образованием новых дислокационных малоугловых границ и деформационных микрополос – областей структуры, окруженных длинными параллельными большеугловыми границами (БУГ), ориентировка внутри которой резко отличается от ориентации исходных зерен. С ростом степени деформации малоугловые границы увеличивают угол разориентировки и постепенно трансформируются в большеугловые. Особенно активно этот процесс протекает в деформационных микрополосах. Формируются цепочки новых ультрамелких зерен размером 300-700 нм. Отметим, что в сплаве после старения при температуре 500 °C наблюдается большая плотность деформационных микрополос и повышенная доля БУГ в сравнении с другими ТО после сходного числа проходов РКУП. После 8 проходов РКУП формируется ультрамелкозернистая (УМЗ) структура. Доля БУГ сильно зависит от предварительной ТО: в сплаве после старения при 500 °C большая часть кристаллитов окружена БУГ, в сплаве после старения при 550 °C доля БУГ немного ниже, самая низкая доля БУГ сформировалась в сплаве после закалки. При этом средний размер кристаллитов не зависит от предварительной ТО.

С ростом степени деформации происходит снижение среднего размера зерна и рост плотности дислокаций. Плотность дислокаций в сплаве после предварительной закалки и закалки со старением при температуре 500 °C меняется немонотонно – максимум наблюдается после 4 проходов РКУП и составляет $7{,}8 \times 10^{14}$ м$^{-2}$. Наименьший размер зерен и наибольшая плотность дислокаций наблюдается в предварительно состаренном при 500 °C сплаве (0,54 мкм и $7{,}8 \times 10^{14}$ м$^{-2}$, соответственно), увеличение температуры старения приводит к формированию более крупного зерна и наименьшей плотности дислокаций (0,89 мкм и $4{,}4 \times 10^{14}$ м$^{-2}$, соответственно). Самая быстрая кинетика измельчения зеренной структуры наблюдается в сплаве после старения при 500 °C, после 8 проходов РКУП доля УМЗ структуры составляет около 0,63. После аналогичного числа проходов доля УМЗ структуры в сплаве после закалки и закалки со старением при температуре 550 °C примерно одинакова и достигает около 0,4. Доля БУГ постепенно растет в сплаве после старения, причем старение при температуре 500 °C обеспечивает формирование более высокой доли БУГ. В предварительно закаленном сплаве увеличение числа проходов РКУП от 4 до 8 не приводит к существенному росту доли БУГ.

Электрическая проводимость и распад пересыщенного твердого раствора в процессе РКУП. Изменение электрической проводимости Cu-Cr-Zr сплава в процессе РКУП сильно зависит от предварительной ТО. В сплаве после закалки происходит постепенный рост проводящих свойств с увеличение числа проходов РКУП с 55% IACS в исходном состоянии до 70 % IACS после 8 проходов РКУП. Электрическая проводимость предварительно состаренного при температуре 500 °C сплава растет до 4 проходов (79% IACS) и затем слабо изменяется с увеличение числа проходов РКУП. РКУП сплава после старения на максимальную электрическую проводимость (91%IACS) не приводит к значительному изменению проводящих свойств. Изменение электрической проводимости связано с деформационно-индуцированным распадом пересыщенного твердого раствора и выделением дисперсных частиц в процессе деформации.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении исследований центру коллективного пользования «Технологии и материалы» НИУ «БелГУ». Работа выполнена при финансовой

поддержке Министерства Образования и Науки РФ в рамках программы Грант Президента для государственной поддержки молодых российских ученых (Соглашение № 075-15-2020-407 от 18.03.2020).

ВЫСОКОПРОЧНАЯ АУСТЕНИТНАЯ КОРРОЗИОННОСТОЙКАЯ СТАЛЬ ДЛЯ ВЫСОКОНАГРУЖЕННЫХ ДЕТАЛЕЙ

Мурадян С.О.

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

Российские и зарубежные производители оборудования для нефте- и газодобычи при добыче "кислой" (содержащей H2S) нефти или природного газа, вынуждены использовать такие жаропрочные сплавы как инконель и монель – Alloy 925, Alloy 718, Alloy K-500 на никелевой основе. Из этих сплавов производят множество деталей оборудования как на поверхности, так и внутри скважины - различные трубчатые изделия, клапаны, ниппели, инструментальные соединения и пакеры. В том числе эти сплавы используются для изготовления высокопрочных, коррозионностойких валов нефтяного оборудования: для установок электроцентробежных насосов, для погружных электродвигателей, для газосепараторов и гидрозащиты, для насосов поддержания пластового давления. Применение этих сплавов рекомендовано стандартом американского института нефти и газа [1], как материалов, сочетающих в себе высокую прочность, коррозионную стойкость и стойкость к сульфидному коррозионному растрескиванию под напряжением.

Использование таких никелевых сплавов для изготовления валов нефтяного оборудования объясняется их высокой коррозионной стойкостью и хорошими показателями прочности. Это достигается за счет высокого содержания никеля и легирования дорогостоящими элементами – молибден, медь, ниобий, титан. Температура эксплуатации валов лежит в интервале от – 50 до 180 ^{o}C, а температурный интервал эксплуатации никелевых сплавов является для них избыточным.

Авторы работы разработали новую высокопрочную коррозионностойкую сталь системы легирования Fe-Cr-Mn-Ni-Mo-N для использования в нефтяном оборудовании взамен применяющихся в настоящее время никелевых сплавов типа Alloy 925, Alloy 718, Alloy K-500. Разработка основывалась на принципах и подходах рационального легирования коррозионностойких высокопрочных сталей и сплавов. Учитывался тот факт, что конкретные готовые металлические детали это будущий экономический продукт, который должен будет выигрывать конкуренцию не только по своим физическим и химическим свойствам, но и по экономическим параметрам (себестоимости).

Результаты испытаний механических свойств новой стали приведены в таблице 1.

Табл. 1. Результаты механических испытаний новой стали

Наименование	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_т$, МПа	Ψ, %	δ, %	KCU, МДж/м^2
Новая высокопрочная коррозионностойкая сталь	2055	2004	48,5	9,0	65

Результаты испытаний механических свойств новой стали превышают все мировые аналоги для подобных групп производимых сталей.

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

Список литературы:

1. ISO 15156-3:2015. Промышленность нефтяная и газовая. Материалы для применения в средах, содержащих сероводород, при нефте- и газодобыче. Часть 3. Трещиностойкие (коррозионностойкие) и другие сплавы.

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТЕКОЛ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Zr-Cu-Al ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

Пархоменко М.С.

Россия, НИТУ "МИСиС", markrenton94@gmail.com

Аморфные металлы обладают целым комплексом положительных свойств – среди них высокая прочность и твердость, высокая коррозионная стойкость, высокое электросопротивление, слабо меняющееся в широком интервале температур, а так же низкие потери энергии при намагничивании-размагничивании. Однако, данный класс материалов обладает одним существенным недостатком – почти полным отсутствием пластичности. Данное свойство приводит к повышенной хрупкости, низкой ударной вязкости и низкой вязкости разрушения. Одним из способов повышения пластичности – комбинация методов термической и механической обработки сплавов системы Zr-Cu-Al с добавкой железа, которое индуцирует дисперсное наноразмерное расслоение в аморфной фазе. Эти методы могут существенно повысить пластичность за счет увеличения объемной доли полос сдвига и в то же время затруднения их распространения дисперсными наноразмерными выделениями.

В работе исследовали сплавы составов (ат.%): $Zr_{45}Cu_{45}Al_{10}$, $Zr_{55}Cu_{35}Al_{10}$, $Zr_{65}Cu_{25}Al_{10}$, $Zr_{42,5}Cu_{42,5}Al_{10}Fe_5$, $Zr_{52,5}Cu_{32,5}Al_{10}Fe_5$, $Zr_{62,5}Cu_{22,5}Al_{10}Fe_5$

Образцы подвергали термодеформационной обработке, включающей в себя холодную деформацию прокаткой и последующий отжиг при температурах ниже температуры расстеклования. Помимо термодеформационной обработки образцы были подвергнуты интенсивной пластической деформации кручением (ИПДК). Структура сплавов была исследована методами рентгеновской дифракции и ПЭМ. Анализ кристаллизации сплавов проводился с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии. Изменения механических свойств оценивали с использованием измерений микротвердости сплавов. Рентгенографические исследования в литом и обработанном состояниях показали, что структура сплавов полностью аморфная. Показано, что комбинирование холодной прокатки со степенью обжатия 30-35% и изотермической выдержки при температуре на 60 °C ниже температуры расстеклования приводит к значительному повышению микротвердости у сплавов, в состав которых было добавлено железо, что связано с дисперсным наноразмерным расслоением в аморфной фазе. ИПДК незначительно повышает микротвердость сплавов $Zr_{42,5}Cu_{42,5}Al_{10}Fe_5$, $Zr_{62,5}Cu_{22,5}Al_{10}Fe_5$, однако сплав, содержащий 52.5 ат. % Zr и 32.5 ат. % Cu показывает резкое повышение микротвердости после ИПДК. Показано, что интенсивная пластическая деформация сплавов $Zr_{42,5}Cu_{42,5}Al_{10}Fe_5$, $Zr_{52,5}Cu_{32,5}Al_{10}Fe_5$ изменяет характер кристаллизации сплавов, изменяя расположение и форму экзотермических пиков кристаллизации кривой ДСК.

Научный руководитель – к.т.н. Базлов А.И.

ВЛИЯНИЕ СНИЖЕНИЯ УРОВНЯ КИСЛОРОДА В ХРОМОНИКЕЛЕВОМ СПЛАВЕ, ДОПОЛНИТЕЛЬНО ЛЕГИРОВАННОМ ТУГОПЛАВКИМИ МЕТАЛЛАМИ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МИКРОСТРУКТУРУ

Румянцева С.Б.

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

Применение хрома в качестве конструкционного материала – один из возможных вариантов решения проблемы повышения эксплуатационных характеристик ответственных деталей, поскольку сплавы на его основе относятся к числу жаропрочных и жаростойких материалов; имеют невысокую плотность и могут быть использованы в качестве материала камер разложения топлива [1, 2].

В настоящее время для изготовления камер сгорания малых космических аппаратов используется хромоникелевый сплав ВХ4Ш (Х65НВФТ). Однако данный материал обладает рядом недостатков, таких как низкая технологичностью, в частности, низкая пластичность при комнатной температуре, что связано с высоким уровнем кислорода; недостаточная жаропрочность при температурах около 1100°С, что ограничивает его использование в качестве жаропрочного материала для изделий нового поколения.

В ряде работ были предприняты попытки повысить жаропрочность сплава за счет введения добавок тугоплавких металлов: Ta, Nb, Hf, Zr [3, 4], но в ходе определения химического состава было обнаружено, что Hf и Zr отсутствовали, либо находились на границе пределов обнаружения [5]. Позднее был описан процесс применения различных раскислителей для сплава типа ВХ4Ш и получены результаты, в которых содержание кислорода удалось снизить с 300-500 до 40 50 ppm с одновременным усвоением гафния и циркония [6]. В связи с этим, целью данной работы является изучение влияния снижения уровня кислорода и дополнительного легирования тугоплавкими металлами (Ta, Nb, Hf, Zr) на механические свойства и микроструктуру жаропрочного хромоникелевого сплава.

С помощью СЭМ с приставкой для энергодисперсионного микроанализа исследована структура хромоникелевых сплавов: 1) сплава I (базовый), выплавленного по существующей технологии без дополнительного легирования; 2) сплава II с добавками тугоплавких металлов: 0,15Ta-0,15Nb-0,05Hf-0,05Zr; 3) сплава III, выплавленного по технологии, предусматривающей двойной вакуумный переплав с раскислением магниевой лигатурой и дополнительным легированием 0,15Ta-0,15Nb-0,1Hf-0,1Zr.

Проведены механические испытания сплавов при температурах 20, 900 и 1100ºС. Экспериментально установлено, что в разработанном сплаве III наблюдается рост предела прочности с 87 до 150 МПа по сравнению с базовым сплавом I при температуре 1100ºС. Также наблюдается снижение относительного удлинения на 86% относительно сплава I. Кроме того, следует обратить внимание на то, что по результатам испытаний наименьший разброс значений по пределу прочности наблюдается у сплава III, что объясняется лучшим металлургическим качеством – значительно меньшим количеством оксидных неметаллических включений

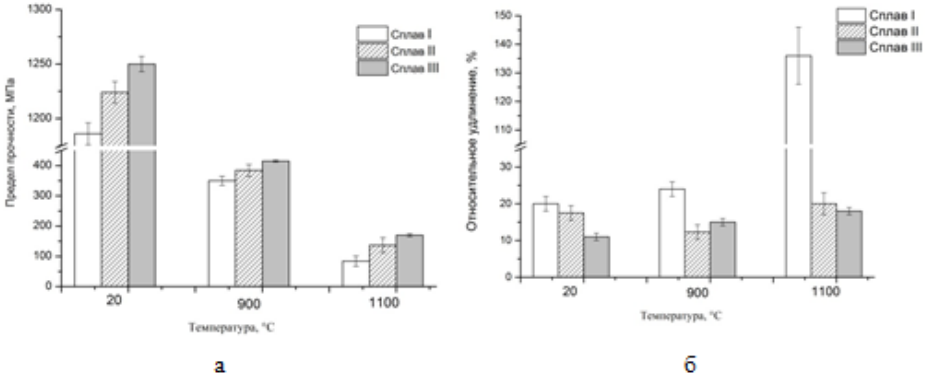


Рис. 1 – Механические свойства образцов сплавов в зависимости от температуры:
а) предел прочности; б) относительное удлинение

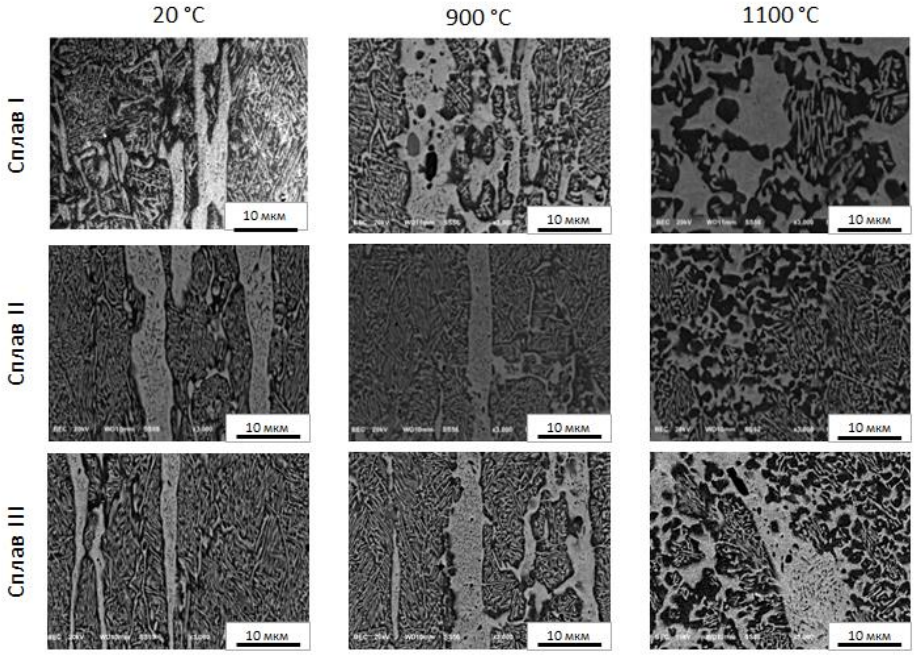


Рис. 2 – Микроструктура сплавов в зоне разрушения

Выражение благодарности: автор выражает благодарность научному руководителю д.т.н., проф. каф. МТ8 МГТУ им. Баумана, Симонову Виктору Николаевичу.

Исследование микроструктуры образцов после испытаний показало повышение структурной стабильности сплава III, что отражается в замедлении коагуляции дисперсных выделений никеля в хроме и хрома в никеле. На рисунке 2 представлена микроструктура образцов в зоне разрушения. Стоит отметить, что в микроструктуре всех сплавов при температурах 900 и 1100°С наблюдается уменьшение текстуры в ориентации полос γ-фазы, увеличивается средний размер дисперсных выделений никеля в хроме относительно недеформированной зоны образцов. Видно, что в сплаве I процессы коагуляция начинают протекать уже при температуре 900 °С – сплав теряет свою работоспособность, в сплавах II и III такие процессы характерны только для температуры 1100 °С, хотя в сплаве III микроструктура остаётся более дисперсной, в нём также сохраняется текстура образца после деформации – полоса γ-фазы, в которой присутствуют выделения α-фазы.

Список литературы:

1. Аулт Г.М. Требования к высокотемпературным материалам для космических кораблей. Пер. с англ. А.С. Соболева и Ф.С. Новика // Жаропрочные материалы. 1969. С. 41-65.
2. Воронин Г.М., Кишкин С.Т., Панасюк И.О., Подъячев В.Н. Тугоплавкие сплавы в изделиях авиационной и космической техники // Сб. Авиационные материалы на рубеже XX-XXI ВЕКОВ. М.: ВИАМ. 1994. С. 264-273.
3. Butrim V.N., Beresnev A.G., Trushnikova A.S., Razumovskii I.M., Razumovskii V.I. Effect of a number of transition metals on the cohesive properties of Cr-Ni-base alloys // Materials Science Forum. 2017. V. 879. P. 1980-1986.
4. Бутрим В.Н. Совершенствование хромоникелевых сплавов для изделий космической техники // Конструкции из композиционных материалов. 2017. № 2 (146). С. 26-38.
5. Varlamova S., Trushnikova A., Rumyantsev B., Butrim V. and Simonov V. Improvement of chemical composition, structure and mechanical properties of heat-resistant chromium-nickel alloy // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2018. Vol. 347. pp. 012007.
6. Румянцева С.Б., Румянцев Б.А., Симонов В.Н., Спрыгин Г.С., Каширцев В.Н. Выбор оптимального раскисления хромоникелевого сплава Х65НВФТ, дополнительно легированного тугоплавкими металлами // ЭлектроМеталлургия. 2020. № 1. С. 9-17.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ АУСТЕНИТНОЙ КОРРОЗИОННОСТОЙКОЙ АЗОТОСОДЕРЖАЩЕЙ СТАЛИ 05Х22АГ15Н8МФ

Самойлова М.А.

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

Надежность и долговечность узлов трения многих машин и приборов зависит от износостойкости коррозионностойких сталей, из которых эти узлы изготовлены. Повышение износостойкости коррозионностойких сталей возможно за счет легирования их азотом, с помощью которого достигается высокое упрочнение аустенита и/или мартенсита. Фазовый состав и способность к деформационному упрочнению азотистых аустенита и/или мартенсита в этих сталях можно регулировать с помощью термической обработки и пластической деформации.

В данной работе исследовано влияние режимов холодной пластической деформации на характеристики износостойкости новой разработанной в ИМЕТ РАН высокопрочной коррозионнойстойкой азотосодержащей стали 05Х22АГ15Н8М2Ф, химический состав которой приведен в таблице 1.

Табл. 1 - Химический состав исследованной стали.

Сталь	C	N	Cr	Ni	Mn	Mo	Si	Cu	V	S	P
05Х22АГ15Н8М2Ф	0,04	0,53	22,3	8,2	15,4	1,9	0,31	-	0,14	0,005	0,005

Режимы термической и термопластической обработки оказывают значительное влияние на структуру и свойства исследованных сталей (табл.2)

Табл. 2 - Механические свойства стали 05Х22АГ15Н8М2Ф после ковки (К), закалки (З), отпуска (О), холодной пластической деформации (ХПД).

№ образца	Режим обработки	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ, %	ψ, %	KCU, МДж/м^2
1	(К) при 1100 - 900°С	1150	1050	26	62	1,72
2	(К) + (З) 1050°С - 1 ч. – вода	890	510	56	70	3,90
3	(К) + (З) + (О) 800°С – 6 ч. – воздух	840	480	55	50	0,82
4	(К) + (З) 1100°С + ХПД (ε=15%)	1150	1050	21	24	-
5	(К) + (З) 1100°С + ХПД (ε=27%)	1270	1200	20	28	-
6	(К) + (З) 1100°С + ХПД (ε=36%)	1500	1440	11	37	-
7	(К) + (З) 1100°С + ХПД (ε=44%)	1520	1460	11	40	-
8	(К) + (З) 1100°С + ХПД (ε=60%)	1660	1600	11	36	-

Микроструктура стали 05Х22АГ15Н8М2Ф после ковки при 1100-900°С представляет собой мелкозернистый высокодефектный аустенит с небольшим количеством округлых мелкодисперсных частиц нитридов типа Cr_2N (рис.1). Сталь с такой структурой обладает хорошим сочетанием показателей прочности, пластичности и ударной вязкости с максимальным сопротивлением износу. Последующая после ковки закалка от 1050°С с охлаждением в воде, снижая плотность дефектов кристаллического строения деформированного металла, приводит к снижению прочности и значительному повышению пластичности, ударной вязкости исследуемой стали. Структура стали представляет собой мелкозернистый аустенит с большим количеством двойников. В этом структурном состоянии сталь обладает значительно меньшим сопротивлением износу. Нагрев при 800°С в течение 6 ч., закаленной от 1050°С стали 05Х22АГ15Н8М2Ф также, как и после закалки от 1050°С приводит к снижению показателей прочности и пластичности, в результате образования большого количества нитридов хрома Cr_2N, вследствие обеднения аустенита азотом, что резко снижает износостойкость стали. Микроструктура стали после ковки с последующей закалкой от 1100 ºС и холодной пластической деформацией от 15 до 60% представляет собой мелкозернистый аустенит с большим количеством двойников с небольшим количеством округлых мелкодисперсных частиц нитридов типа Cr_2N. Сталь с такой структурой обладает хорошим сочетанием показателей прочности, пластичности. Сопротивление износу возрастает.

При увеличении нагрузки от 5 до 10 Н выявляется преимущество по сопротивлению износу новой 05Х22АГ15Н8М2Ф по сравнению с широко известной сталью 12Х18Н10Т, что связано с высокой интенсивностью деформационного упрочнения высокоазотистого аустенита стали 05Х22АГ15Н8М2Ф и большей дефектностью его кристаллической решетки, по сравнению с углеродистым аустенитом стали 12Х18Н10Т. Увеличение нагрузки от 5 до 10 Н приводит уже при длительности испытания 60 мин к резкому возрастанию потери массы образцов стали 12Х18Н10Т, несмотря на образование при трении 7% мартенсита деформации. Углеродистый аустенит стали 12Х18Н10Т в отличие от азотистого - стали 05Х22АГ15Н8М2Ф обладает значительно более низкой способностью к упрочнению при пластической деформации. Результаты измерений микротвердости поверхности образцов стали 05Х22АГ15Н8М2Ф показали, что микротвердость увеличивается после испытаний на износ при трении скольжения. Наибольшее увеличение микротвердости наблюдается для образцов азотосодержащей стали 05Х22АГ15Н8М2Ф после закалки от 1050°С, а наименьшее увеличение микротвердости имели образцы углеродосодержащей стали 12Х18Н10Т.

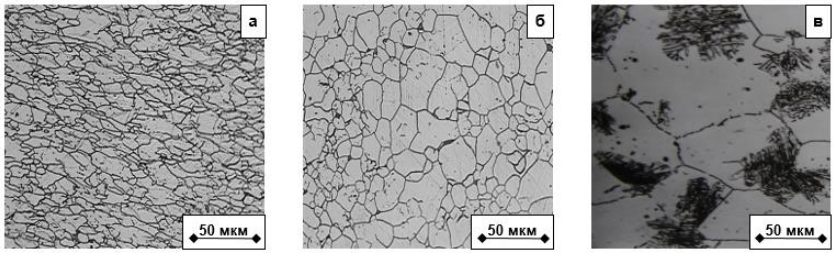


Рис.1 - Микроструктура стали 05Х22АГ15Н8М2Ф после: а) ковки при 1100-900°С; б) закалки от 1050°С; в) закалки от 1050°С + отпуск 800°С - 6 ч. - воздух.

Испытания на износостойкость образцов стали 05Х22АГ15Н8М2Ф после ковки с последующей закалкой от 1100 ºС и холодной пластической деформацией с различными степенями обжатия (15-60%) показали, что наилучшими свойствами обладает образец с обжатием 44% (рис.2).

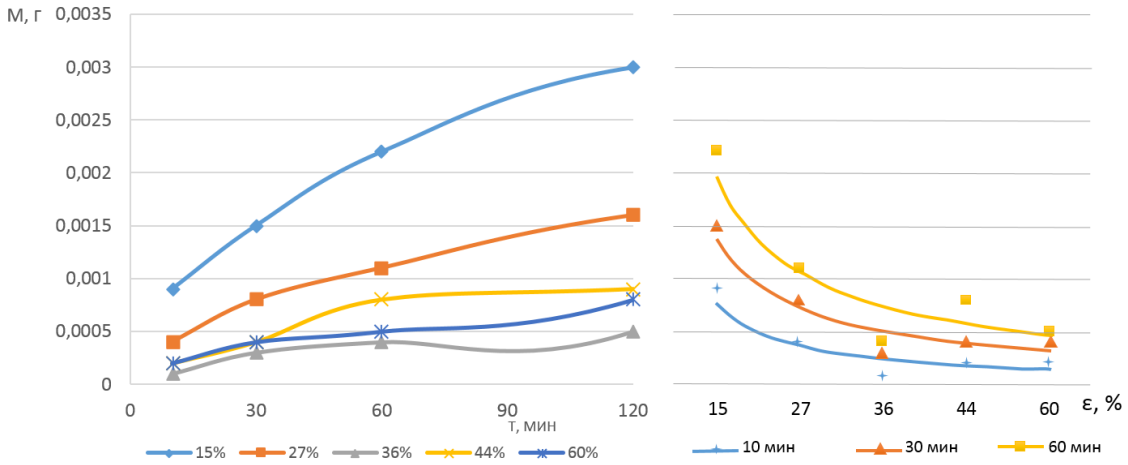


Рис. 2 - Потеря массы образцов стали 05Х22АГ15Н8М2Ф после испытаний на износостойкость при скорости вращения контртела 460 об/мин под нагрузкой 5 Н.

Новая высокопрочная азотосодержащая коррозионностойкая аустенитная сталь 05Х22АГ15Н8М2Ф во всех структурных состояниях по уровню износостойкости превосходит применяемую углеродосодержащую сталь 12Х18Н10Т.

Износостойкость новой азотосодержащей стали 05Х22АГ15Н8М2Ф определяется способностью к деформационному упрочнению аустенита и наличию твердых частиц нитридов.

Новая высокопрочная азотосодержащая коррозионностойкая аустенитная сталь 05Х22АГ15Н8М2Ф во всех структурных состояниях по уровню износостойкости превосходит применяемую углеродосодержащую сталь 12Х18Н10Т.

Наилучшее сопротивление износу стали 05Х22АГ15Н8М2Ф достигается после холодной пластической деформации с обжатием 44%.

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

ПОЛУЧЕНИЕ РАДИАЦИОННО СТОЙКИХ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ ДЛЯ АТОМНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

Сергиенко К.В.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, shulf@yandex.ru

Прогресс техники в значительной степени зависит от применения конструкционных материалов с улучшенными показателями эксплуатационных свойств. Из металлов и сплавов наиболее перспективными видятся титановые сплавы [1, 2]. Благодаря высокому уровню механических свойств, коррозионной стойкости в большинстве агрессивных сред и ряда иных уникальных свойств, титановые сплавы [3, 4] нашли широкое применение в аэрокосмической технике, судостроении, химическом машиностроении и энергетике, в том числе атомной.

Критическим элементом атомных энергетических установок, работоспособность которого ограничивает срок службы всей установки, является трубная арматура теплообменных аппаратов. Традиционно применяемые медные, медно-никелевые и коррозионностойкие стали аустенитного класса из-за эксплуатации в условиях высокой температуры и агрессивной среды не обеспечивают максимального ресурса работоспособности, требуют частичного ремонта и замены.

Важной проблемой энергетики является повышение надежности и безопасности эксплуатации теплообменного оборудования путем обеспечения высокой коррозийной стойкости трубных систем в средах с борной кислотой, абразивными взвесями и ионизационным излучением.

Существуют различные требования к разрабатываемым материалам по коррозионной стойкости, механическим свойствам, технологичности. Перспективными являются титановые сплавы. Легирующие титан элементы должны быть выбраны таким образом, что растворяясь в основном металле, не только должны повышать прочность химической связи атомов в решетке твердых растворов, но и образовывать на поверхности стойкие, когерентно связанные с основным металлом оксидные защитные пленки.

Целью работы на текущем этапе является разработка технологии получения требуемых составов сплава титана, молибдена, ниобия и циркония, обеспечивающих высокий ресурс в

условиях радиации и высокой температуры. В задачи этапа включены: 1. Выполнение литературного обзора, патентного поиска для использования актуального мирового опыт в разработке подобных сплавов; 2. Отработка технологии изготовления образов сплавов системы TiMoNbZr, а также изучение влияния технологии изготовления образцов на структуру и однородность материала.

Автор выражает благодарность за помощь в обсуждении и планировании научной работы своему научному руководителю чл.-корр РАН Колмакову Алексею Георгиевичу.

Список источников:

1. Sevostyanov, M. A., Baikin, A. S., Shatova, L. A., Nasakina, E. O., Berezhnov, A. V., Gudkov, S. V., ... & Kolmakov, A. G. (2018, September). Biocompatibility of the Ti 81 Nb 13 Ta 3 Zr 3 Alloy. In *Doklady Chemistry* (Vol. 482, No. 1, pp. 204-206). Pleiades Publishing, DOI: 10.1134/S0012500818090045

2. Nasakina, E. O., Sevostyanov, M. A., Mikhaylova, A. B., Baikin, A. S., Sergienko, K. V., Leonov, A. V., & Kolmakov, A. G. (2016, February). Formation of alpha and beta tantalum at the variation of magnetron sputtering conditions. In *IOP Conference Series-Materials Science and Engineering* (Vol. 110, p. 012042), DOI: 10.1088/1757-899X/110/1/012042

3. Nnamchi, P. S. (2016). First principles studies on structural, elastic and electronic properties of new TiMoNbZr alloys for biomedical applications. *Materials & Design*, *108*, 60-67.

4. Gorynin, I. V., Karzov, G. P., Markov, V. G., & Yakovlev, V. A. (1999). Structural materials for atomic reactors with liquid metal heat-transfer agents in the form of lead or lead—Bismuth alloy. *Metal Science and Heat Treatment*, *41*(9), 384-388.

ИССЛЕДОВАНИЕ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ SiC И Si_3N_4, ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОДОМ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ

Сметюхова Т.Н.

Россия, Государственный научный центр Российской Федерации – федеральное государственное унитарное предприятие "Исследовательский центр имени М.В. Келдыша", smetyukhova.t.n@yandex.ru

Развитие техники требует разработки новых конструкционных материалов для изготовления деталей и узлов, предназначенных для работы в окислительной среде в условиях механического нагружения при высоких температурах. Такие материалы должны обладать высокими температурной и окислительной стойкостями, малой плотностью, небольшим коэффициентом термического расширения, высокими механическими характеристиками, широкой доступностью и относительно низкой стоимостью. Наиболее перспективными считаются керамические материалы на основе карбида и нитрида кремния.

Карбид кремния α-SiC обладает высокой твердостью, стойкостью при высокой температуре и коррозионной стойкостью. Выше температуры 2300 °С карбид кремния термически разлагается. При взаимодействии с азотом при температурах выше 1400 ºС образуется нитрид кремния Si_3N_4. При температуре выше 800 ºС карбид кремния начинает взаимодействовать с кислородом. Скорость окисления карбида кремния существенно зависит от наличия в нём примесей. Нитрид кремния значительно превосходит многие тугоплавкие соединения и их сплавы по сопротивлению к окислению на воздухе при высоких температурах. Заметное взаимодействие нитрида кремния с кислородом начинается при температуре выше 900 °С. При этом образующаяся на поверхности материала плёнка из оксида кремния препятствует дальнейшему проникновению кислорода вглубь материала, тем самым защищая его от дальнейшего окисления и разрушения. Благодаря этому свойству данные материалы обладают способностью к самозалечиванию трещин и повреждений, тем самым сохраняя работоспособность изделия в условиях окислительной атмосферы при температурах более 900 °С и механических нагрузках [1-4].

Одним из перспективных методов получения керамических композиционных материалов является метод искрового (электроимульсного) плазменного спекания «SparkPlasmaSintering» (SPS). Данный метод позволяет получать наноструктурную керамику и наноструктурные композиты высокой плотности благодаря быстрому нагреву за счёт прямого пропускания коротких импульсов постоянного тока при наружном механическом давлении, что способствует сокращению времени спекания до нескольких минут и препятствует росту зерна [5].

Целью данной работы было получение и исследование керамических композиционных материалов на основе SiC и Si_3N_4, полученных методом искрового плазменного спекания. На

установке импульсного плазменного спекания FCT-HP D 25 при различных температурах спекания с использованием графитовой фольги получены образцы в виде таблеток диаметром 20 мм и высотой от 2 до 6 мм различного состава. Для получения образцов использовали порошки нитрида кремния с размером частиц до 10 мкм и (400 – 700) нм и карбида кремния с размером частиц до 8 мкм и (300 – 600) нм. Процесс спекания проводили в атмосфере азота, чтобы не допустить разложения нитрида кремния.

Установлено, что повышение температуры спекания с 1700 °С до 1900 °С при одних и тех же сжимающем давлении 20 кН и времени выдержки 20 минут позволяет получить более плотную керамику с более высокими механическими характеристиками. Например, прочность на изгиб для образца при 1800 °С составляет 136 МПа, а при 1900 °С - 296 МПа. С помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) установлено, что уплотнение керамики происходит за счёт заполнения наноразмерными частицами полостей (пор), образующихся между «крупными» частицами порошков нитрида и карбида кремния микронного размера. Также на РЭМ-изображениях поверхностей шлифов полученных образцов видно, что укрупнения исходных частиц порошка не происходит.

Увеличение доли наноразмерного порошка нитрида кремния с 0,05 до 0,09 в образцах спечённых при температуре 1800 °С также повышает прочность на изгиб с 90 МПа до 136 МПа.

Полученные образцы с помощью дифференциально-сканирующего калориметра STA 449 F1 Jupiter фирмы NETZSCH были исследованы на высокотемпературную окислительную стойкость. Нагрев проводили в атмосфере смеси воздуха и аргона (скорость потоков по 100 мл/мин) в диапазоне температур от 25 °С до 1200 °С со скорость нагрева 20 °С /мин и с 1200 °С до 1600 °С со скоростью нагрева 10 °С /мин. По результатам проведённых исследований сделаны следующие выводы:

- процесс окисления образцов на основе SiC и Si_3N_4 зависит от температуры и имеет три стадии(I – от 25 °С до 550 °С; II – от 550 °С до 700 °С; III – от 700 °С до 1600 °С);
- итоговое увеличение массы образцов при окислении определяется процессом окисления, происходящим на третьей стадии при температурах выше 700 С;
- увеличение содержания карбида кремния увеличивает убыль массы на второй стадии;
- для образцов, содержащих большое количество, наноразмерного карбида кремния характерно завершение процесса образования защитной оксидной плёнки, препятствующей дальнейшему окислению, до достижения температуры 1600 С.
- введение наноразмерных частиц карбида и нитрида кремния в керамику способствует образованию защитного слоя, препятствующего дальнейшему окислению и разрушению материала, а также снижает прирост массы образца, связанный с количеством оксидной пленки.

Автор выражает благодарность к.т.н. Ситникову Н.Н., Иванову А.В., Лаптеву И.Н., Хабиббулиной И.А., Сивцовой Г.В., Грешняковой С.В., к.т.н. Ашмарину А.А.

Список литературы:

1. Костиков В.И., Варенков А.Н. Сверхвысокотемпературные композиционные материалы.– М.:Интермет Инжиниринг, 2003.– 560 с.
2. Андриевский Р.А., Спивак И.И. Нитрид кремния и материалы на его основе.– М.: Металлургия, 1984.– 136 с.
3. Перспективные композиционные и керамические материалы : учеб.пособие / В.Б. Кульметьева, С.Е. Порозова, А.А. Сметкин.– Пермь: Изд-во Перм. нац. исслед. политехн. ун-та, 2013.– 276 с.
4. Косолапова Т. Я. Карбиды.- М.: Металлургия, 1968.– 300 с.
5. Кессель Х. У. Современные SPS-технологии на пути к производству новых материалов [Электронный ресурс].– URL: http://www.fct-systeme.de/uploads/files/20110208082651_Sintered-materials-on-the-way-to--cfi-Ber_DKG86_10-2009--Rus.pdf (дата обращения 2020-05-01).

ВЛИЯНИЕ ЧАСТИЧНОГО ОБЪЕМНОГО АЗОТИРОВАНИЯ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ СПЛАВА ВЖ159 В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И ТЕРМИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

Суркова С.А.

Россия, Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов», vasilenko.lanaa@gmail.com

Работа посвящена исследованию материала, полученного методом селективного лазерного сплавления металлопорошковой композиции сплава ВЖ159 в среде азота. Исследовано влияние содержания хрома и азота на количество σ-фазы; влияние σ-фазы и ее размерных параметров на механические свойства синтезированного материала.

В работе показано, что в процессе синтеза в среде азота происходит увеличение содержания азота в 2,5-3 раза в синтезированном материале по сравнению с исходной шихтовой заготовкой и порошком. При исследовании материала с различным химическим составом в пределах интервала легирования установлена зависимость между ростом содержания азота и увеличением фактического содержания хрома, что связано с увеличением растворимости азота в никелевой матрице, что хорошо согласуется с данными работы [1].

С ростом содержания хрома в пределах интервала легирования (26 – 28 %) наблюдается прямая зависимость увеличения объемной доли частиц ТПУ-фаз [2, 3]. На основании исследования структуры образцов после испытаний на длительную прочность, имитационных отжигов и образцов с различными вариантами термической обработки построены С-образные кривые выделения ТПУ-фаз, позволившие определить термо-временные параметры выделения частиц высокохромистых фаз: σ-фазы, μ-фазы и α-Cr. Исследования механических характеристик металла с различной тепловой предысторией показало, что само по себе присутствие в структуре частиц σ-фазы не оказывает негативного воздействия на пластичность, а прочность сплава при их наличии даже несколько возрастает. Как правило, в структуре присутствуют частицы двух морфологических типов: мелкие неправильной формы и пластинчатые [4]. Критическим является морфология и протяженность частиц: при содержаниях хрома выше 27 % велика вероятность формирования вытянутых пластин σ-фазы, вызывающих резкое снижение пластичности материала (рис. 1).

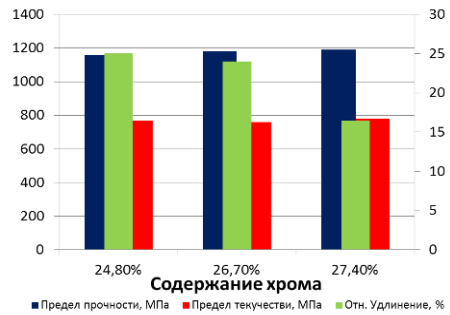


Рис. 1. – Сравнение механических свойств синтезированного сплава ВЖ159 при содержании хрома в интервале 24,8 – 27,4 %.

При этом, в сплаве ВЖ159 в деформированном состоянии такие проблемы не отмечены. Кардинальным отличием СЛС-металла от деформированного является частичное объемное азотирование в процессе послойного синтеза и связанное с ним увеличение содержания азота в металле. Механизм воздействия повышенного содержания азота на формирование частиц σ-фазы можно описать двумя механизмами: уменьшением растворимости хрома в никелевой матрице при высоких температурах (что представляется маловероятным) и образованием многочисленных субмикронных частиц нитридов, провоцирующих преждевременный распад твердого раствора с образованием частиц σ-фазы. Во втором случае, учитывая гетерогенный механизм выделения частиц ТПУ-фаз, найти экспериментальное подтверждение весьма затруднительно.

Применение в качестве защитной среды синтеза аргона для сплава ВЖ159 экономически нецелесообразно, поскольку приведет к удорожанию и усложнению процесса. Наиболее рациональным представляется коррекция пределов легирования по хрому для исключения появления в структуре частиц σ-фазы, снижающих пластичность. Для подтверждения данного предположения проведены испытания механических характеристик и сопротивления газовой

коррозии материала с содержанием хрома 24,8 % (для гарантированного обеспечения уровня характеристик при установлении нижнего предела легирования в 25 %). Результаты исследований показывают, что компенсационное смещение интервала легирования по хрому не оказывает негативного влияния на длительную и кратковременную прочность материала в интервале температур, а также, что особенно важно, на жаростойкость. При этом значения относительного удлинения при сниженном содержании хрома находятся на стабильно высоком уровне (≥ 25 %).

Выражение благодарности: автор выражает благодарность научному руководителю Ночовной Н.А. и научному консультанту Евгенову А.Г.

Список литературы:

1. Сорокин Л.И., Сидлин З.А. Оценка влияния легирующих элементов на образование пор при сварке никель-хромовых сплавов // Сварочное производство. – 1997. – № 9. – С.22-28.
2. Каблов Е.Н., Евгенов А.Г., Мазалов И.С., Шуртаков С.В., Зайцев Д.В. Эволюция структуры и свойств высокохромистого жаропрочного сплава ВЖ159, полученного методом селективного лазерного сплавления. Ч.I // Материаловедение. – 2019. – № 3. – С. 9-17.
3. Каблов Е.Н., Евгенов А.Г., Мазалов И.С., Шуртаков С.В., Зайцев Д.В. Эволюция структуры и свойств высокохромистого жаропрочного сплава ВЖ159, полученного методом селективного лазерного сплавления. Ч.II // Материаловедение. – 2019. – № 4. – С. 9-15.
4. Попов А.А., Банникова А.С., Беликов С.В. Выделение Сигма-фазы в высоколегированных аустенитных хромоникельмолибденовых сплавах // Физика металлов и металловедение. – 2009. – Т. 108, №6. – С. 619-625.

ВЛИЯНИЕ РОТАЦИОННОЙ КОВКИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА НИЗКОУГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ

Токарь А.А.
ИМЕТ РАН, Москва, Россия
НИТУ «МИСиС», Москва, Россия
tokarb2005@mail.ru

Методы интенсивной пластической деформации (ИПД) приводят к значительному измельчению микроструктуры и улучшению прочностных и эксплуатационных свойств низкоуглеродистых сталей. Ультрамелкозернистые (УМЗ) низкоуглеродистые стали уже получали такими методами, как равноканальное угловое прессование (РКУП), кручение под высоким давлением (КВД). Однако эти методы не применимы в промышленности. Одной из промышленных схем деформации, используемых, например, в автомобилестроении, является ротационная ковка (РК).

Целью настоящего исследования является оценка УМЗ структуры, полученной методом РК в низкоуглеродистых сталях, и выявление различий между структурой, полученной методами РК и РКУП. Исследованы микроструктура и термическая стабильность упрочнения сталей Ст 20 и 09Г2Ф, определено влияние УМЗ-структуры этих сталей на ее механические свойства.

Исходная структура сталей Ст20 и 09Г2Ф после улучшения представляла собой полиэдрический (глобулярный) феррит с перлитными колониями, а также продуктами быстрого охлаждения, имеющими ориентированный характер. Электронномикроскопический анализ выявил, что продуктами быстрого охлаждения являются игольчатый феррит и мартенсит отпуска.

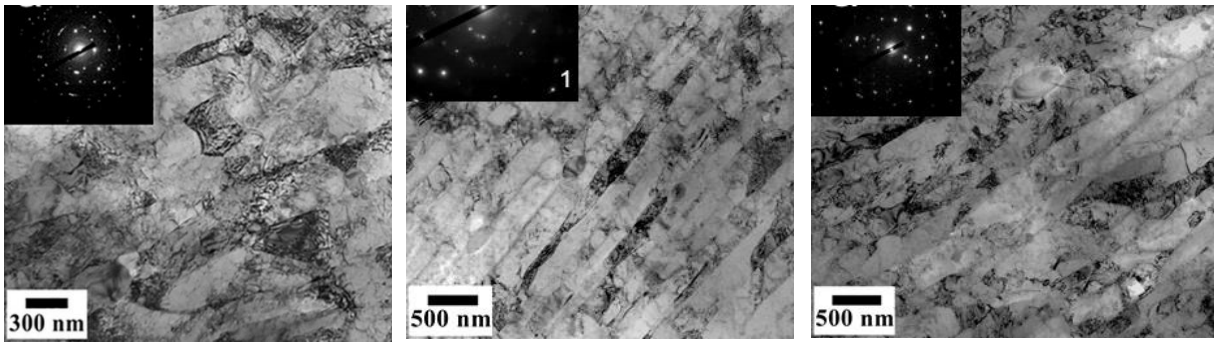
Ротационная ковка в стали 09Г2Ф была проведена по двум режимам с понижением температуры деформации: 650°С (истинная степень деформации – 0,6) – 575°С (суммарная истинная степень деформации –1,2) – 500°С (суммарная истинная степень деформации –2,3) и 600°С – 500°С – 400°С с теми же степенями деформации. Ротационная ковка стали Ст20 была проведена по второму режиму.

ПЭМ анализ (рисунок 1) показал, что, выбранные режимы РК стали Ст20 и стали 09Г2Ф позволяют получить преимущественно зеренно-субзеренную структуру с размерами структурных элементов в диапазоне 285 - 375 нм. Следует отметить, что субзеренная структура этих сталей стабилизировалась выделениями карбидной фазы.

Степень измельчения зерна в стали Ст20 после РКУП и РК была практически одинаковой. Измельчение микроструктуры стали 09Г2Ф после РКУП было более выраженным, чем после РК.

Изучена термическая стабильность упрочнения сталей Ст20 и 09Г2Ф после РК по зависимостям изменения микротвердости от температуры нагрева. При РК значения

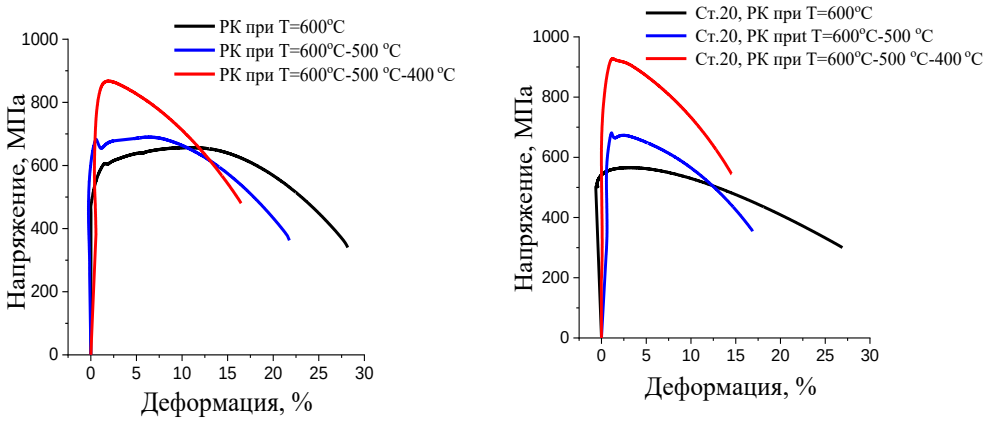
микротвердости увеличиваются при понижении температуры и увеличении степени деформации. После РК значения микротвердости выше в стали 09Г2Ф по сравнению со сталью Ст20. Термическая стабильность при этом для обеих сталей и обеих обработок примерно одинакова, но ниже, чем после улучшения, хотя при значительно большем уровне упрочнения.



а б в

Рис. 1- ПЭМ анализ образца стали 09Г2Ф после РК по 1 режиму (а) и по 2 режиму (б), Ст20 по 2 режиму (в)

Изучены механические свойства низкоуглеродистых сталей Ст20 и 09Г2Ф после ротационной ковки. С понижением температуры и увеличением степени деформации прочностные свойства увеличиваются, а пластичность несколько снижается, что наблюдается как на стали 09Г2Ф, так и на стали Ст20 (рисунок 2). При сравнении предела прочности в обеих сталях, продеформированных по второму режиму, видно, что ковка при 600°С с истинной степенью деформации 0,6 приводит к несколько большему пределу прочности в стали 09Г2Ф, а ковка при 400°С с истинной степенью деформации 2,3 – в стали Ст20. Но следует отметить в данном случае достаточно близкие значения предела прочности. Поэтому можно утверждать, что максимальное значение предела прочности 808-922 МПа было получено в обеих сталях при температуре конца деформации 400°С с истинной степенью деформации 2,3 при допустимом удлинении (δ=16-17%).



а б

Рис. 2- Механические свойства сталей 09Г2Ф (а) и Ст20 (б) после ротационной ковки с понижением температуры деформации: 600°С – 500°С – 400°С

Прочность на растяжение низкоуглеродистой стали Ст20 после РКУП не превышает предела прочности на растяжение этой стали после РК при конечной температуре. Напротив, прочность стали 09Г2Ф после РКУП значительно превышает прочность после РК.

Благодарность

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

ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ ПРИ 650°C ПОЛЗУЧЕСТИ 11%Cr-3%Co-2%W-Ta МАРТЕНСИТНОЙ СТАЛИ ДЛЯ ЛОПАТОК ПАРОВЫХ ТУРБИН

Федосеева А.Э.

Россия, Белгородский государственный национальный исследовательский университет, fedoseeva@bsu.edu.ru

Современное развитие энергетического машиностроения направлено на увеличение количества сгораемого твердого топлива (для угольных электростанций) вследствие увеличения температуры сгорания и сокращения количества вредных выбросов (в т.ч. углекислого газа) в атмосферу. Этого можно добиться, введя в эксплуатацию энергоблоки, работающие при суперсверхкритических параметрах пара (ССКП), а именно, давлении пара 30 МПа и температуре пара 620-650°C, которые являются недосягаемыми при применении традиционных ферритных сталей [1,2]. Переход на ССКП пара позволит повысить КПД энергоблоков с 36% до 45% по сравнению с энергоблоками, разработанными в начале 60-х годов прошлого века. Эта проблема может быть решена при использовании наноструктурированных жаропрочных сталей мартенситного класса нового поколения, сохраняющих жаропрочные и коррозионные свойства при экстремальных условиях действия высокотемпературной рабочей среды. Эти стали имеют не только высокое сопротивление ползучести, но и относительно низкую стоимость, что обеспечивает высокую эффективность их использования. Исследуемые стали могут быть использованы в качестве материала для изготовления лопаток паровых турбин для тепловых электростанций, работающих на ССКП пара (T=620-650°C, P=250-350 атмосфер). Высокое сопротивление ползучести 9-12%Cr мартенситных сталей достигается за счет формирования структуры троостита отпуска со строгой иерархической структурой после термической обработки [1-4]. Границы исходных аустентных зерен и реек стабилизированы зернограничными частицами карбида $M_{23}C_6$ и фазы Лавеса, в то время как мелкие карбонитриды MX внутри реек выступают в качестве препятствий для движения дислокаций. Целью настоящей работы является установление свойств при долговременной ползучести при 650°C для 11%Cr исследуемой стали в сравнении с 9%Cr сталью, на основе которой был разработан химический состав 11%Cr исследуемой стали.

Химический состав изучаемой 11%Cr-3%Co-3%W-Ta стали в сравнении с 9%Cr сталью представлен в таблице 1.

Табл. 1. Химический состав изучаемой 12%Cr-3%Co стали в сравнении с 9%Cr сталями

Плавка	C	Cr	Co	Mo	W	V	Cu	Nb	B	N	Si	Mn	Ta
11%Cr-4%Co	0.09	**11.4**	3.0	0.62	2.4	0.24	0.76	0.04	0.01	0.003	0.03	0.04	0.07
9%Cr-3%Co	0.12	**9.3**	3.1	0.44	2.0	0.23	-	0.06	0.005	0.05	0.08	0.20	-

Исследуемая 11%Cr-3%Co-3%W-Ta сталь была выплавлена в Институте черной металлургии (Institut für Eisenhüttenkunde (IEHK)), г. Аахен, Германия в вакуумно-индукционной печи. Термическая обработка обеих сталей включала в себя нормализацию с температуры (1050±10)°C, время выдержки 1 час, охлаждение на воздухе, и последующий отпуск в течение 3 часов при температуре (770±10)°C для 11%Cr-3%Co-3%W-Ta стали и (750±10)°C для 9%Cr стали, охлаждение на воздухе. Плоские образцы с длиной рабочей части 25 мм и поперечным сечением 7×3 мм^2 были испытаны на длительную прочность при температуре 650°C при приложенных напряжениях, варьируемых от 200 МПа до 80 МПа с шагом 20 МПа. Исследования структуры были выполнены с использованием оптического микроскопа Olympus GX71 с программами для количественного анализа изображения, сканирующего электронного микроскопа Quanta 600FEG (СЭМ) и просвечивающего электронного микроскопа JEM Jeol-2100.

Структура после термической обработка исследуемой 11%Cr-3%Co-3%W-Ta стали представляла собой троостит отпуска с размером исходного аустенитного зерна 51 мкм и долей δ-феррита менее 5%. Исходная структура имела строгий иерархический характер: исходные аустенитные зерна были разделены на блоки, которые, в свою очередь, были разделены на пакеты, которые состояли из мартенситных реек. Средний размер мартенситных реек составлял около 300 нм. Высокая плотность дислокаций (~2×10^{14} м$^{-2}$) была обнаружена внутри мартенситных реек. Частицы карбидов $M_{23}C_6$, обогащенные Cr, Fe и W, декорировали границы исходных аустенитных зерен, пакетов, блоков и мартенситных реек. Средний размер частиц $M_{23}C_6$ по границам исходных

аустенитныъ зерен и мартенсиных реек составил около 70 нм. Внутри мартенситных реек различимы частицы карбидов NbC со средним размером 40 нм.

Механическое поведение при ползучести изучаемой 11%Cr-3%Co-3%W-Ta стали в сравнении с 9%Cr сталью представлено на рис. 1.

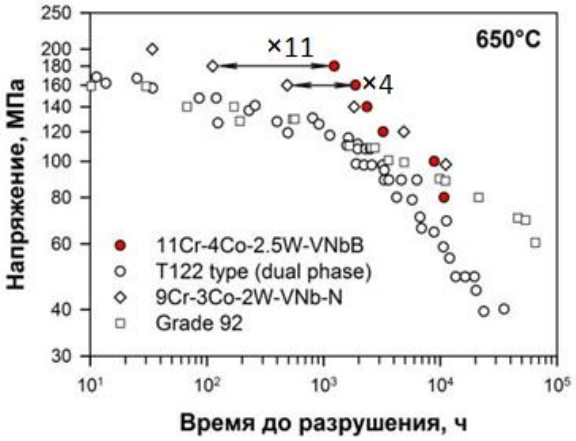


Рис. 1. – Зависимость времени до разрушения от приложенного напряжения 11%Cr-3%Co-3%W-Ta стали в сравнении с 9%Cr сталью после испытаний на длительную прочность при 650°C.

Из рис. 1 видно, что при испытаниях на длительную прочность в условиях 650°C/200-80 МПа исследуемая 11%Cr-3%Co-3%W-Ta сталь не демонстрирует каких-либо переломов на кривой длительной прочности, в то время как 9%Cr-3%Co имеет явный перелом после 2000 час ползучести.

Предполагается, что высокое сопротивление ползучести исследуемой 11%Cr-3%Co-3%W-Ta стали в области кратковременной ползучести обусловлено высокой термической стабильностью структуры троостита отпуска, сформированной после термической обработки (рис. 2а). В то время как при долговременной ползучести структура троостита отпуска эволюционирует в субзеренную структуру с существенным снижением плотности дислокаций внутри мартенситных реек (рис. 2б).

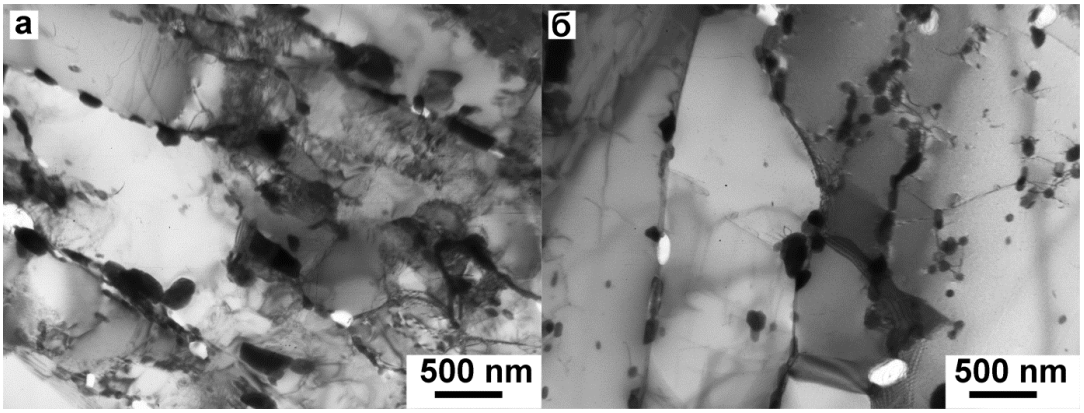


Рис. 1. – Изображение структуры 11%Cr-4%Co стали после испытаний на длительную прочность в условиях 650°C/180 МПа (а) и 650°C/100 МПа (б).

В рабочей части образца 11%Cr-3%Co-3%W-Ta стали после испытания на длительную прочность в условиях 650°C/100 МПа размер субзерен достигает 910 нм. Значительные изменения происходят и с частицами вторичных фаз. Так, частицы фазы Лавеса, выделяющиеся в процессе ползучести, существенно укрупняются до 170 нм, карбиды $M_{23}C_6$ увеличились в размерах до 110 нм. Напротив, карбиды NbC сохраняют свой размер в пределах 40-50 нм. Выделения частиц Z-фазы не обнаружено. К критическим микроструктурным изменениям, приводящим к снижению сопротивления ползучести, могут быть отнесены укрупнение частиц фазы Лавеса и образование субзеренной структуры.

Работа выполнена за счет гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - кандидатов наук (Конкурс - МК-2019) (соглашение № 075-15-2019-1165). Автор выражает благодарность центру коллективного пользования «Технологии и Материалы НИУ «БелГУ»» за предоставленное оборудование для проведения механических испытаний и структурных исследований.

ВЫСОКОЧАСТОТНЫЕ МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЁНОК СИСТЕМЫ Fe-Ti-B

Харин Е.В.

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Россия, ekharin@imet.ac.ru

В настоящее время большое внимание исследователей направлено на создание магнитно-мягких плёнок для высокочастотных применений. Помимо высокой намагниченности насыщения M_s, такие плёнки должны иметь высокие значения магнитной проницаемости μ на высоких частотах вплоть до ГГц интервала. В этой связи важной характеристикой магнитно-мягких плёнок является поле магнитной анизотропии в плоскости плёнки H_{eff}, от которого зависит значение частоты естественного ферромагнитного резонанса (еФМР) $f_r \sim (M_s H_{eff})^{1/2}$. Увеличив частоту f_r, можно увеличить диапазон с высокой μ.

В работе исследованы статические и высокочастотные свойства плёнок сплавов Fe-Ti-B и оценена роль параметров стохастической магнитной структуры в формировании высокочастотной магнитной проницаемости. Плёнки Fe-Ti-B получены магнетронным осаждением из мишеней, представлявших собой Fe диск с равномерно распределенными по нему чипами TiB_2, занимавшими 0, 5, 8 или 11% поверхности мишени. Осаждение велось в газовой атмосфере Ar при давлении 0,2 Па в течение 7-10 мин, напряжение на катоде 600 В, сила тока 1,5 А. В качестве подложек использовали пластины из покровного стекла. Все исследованные плёнки являются нанокристаллическими и содержат фазы αFe и αTi (2-3 об.%) с размером зерна 9-48 нм в зависимости от условий получения.

Коэрцитивная сила H_c и намагниченность насыщения M_s равны 18-53 Э и 950-1700 Гс, соответственно, в зависимости от условий получения (таблица 1). Статические магнитные свойства нанокристаллических ферромагнетиков объяснены в рамках модели случайной магнитной анизотропии [1, 2]: при размере ферромагнитного зерна $2R_c$ меньше длины обменного взаимодействия R_L, локальная (внутризеренная) эффективная энергия магнитной анизотропии K_{eff} становится подавленной на масштабе R_L, а свойства материала в слабых магнитных полях определяют образующиеся стохастические магнитные домены размером $2R_L$. Из кривых намагничивания в сильных полях определены параметры стохастической доменной структуры по методу корреляционной магнитометрии [2].

Полосковым методом [3] измерена комплексная магнитная проницаемость на частотах до 5 ГГц. Действительная магнитная проницаемость μ' плёнок сохраняет высокую величину на частотах f до нескольких сотен МГц. По частоте f_r рассчитано эффективное поле H_{eff} магнитной анизотропии, величина которого коррелирует с величиной среднеквадратичной флуктуации поля анизотропии стохастического домена $D^{1/2}\langle H_a\rangle$ (таблица 1). Этот факт косвенно означает, что еФМР возникает при колебаниях отдельных стохастических доменов.

Табл. 1. Параметры высокочастотной магнитной проницаемости исследованных плёнок

TiB_2, %	Время осажд., мин	f_r, ГГц	μ'	f, ГГц	H_{eff}, Э	H_c, Э	$D^{1/2}\langle H_a\rangle$, Э	M_s, Гс
0	10	0,5	60	0,2	1,6	22±3	4,4±2,3	1460±1
0	7	3,1	50	1,3	52,7	53±3	4,2±3,9	1725±3
5	7	0,8	78	0,4	6,4	25±3	0,8±0,7	946±4
8	7	0,5	70	0,4	1,8	18±3	3,4±3,1	1287±2

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-03-00502а «Создание высокоиндукционных нанокристаллических плёнок на основе Fe для устройств ГГц диапазона»). Автор выражает благодарность своему научному руководителю проф., д.т.н. Шефтель Е.Н. (ИМЕТ РАН).

Список литература:

1. G. Herzer, *Acta Materialia*, **61** (2013) 718-734.
2. S.V. Komogortsev, R.S. Iskhakov, *J. Magn. Magn. Mat.*, **440** (2017) 213-216.
3. S.N. Starostenko, K.N. Rozanov, *J. Commun. Technol. Electron.*, **58** (2013) 1076-1084.

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ГЕОМЕТРИИ БОЙКОВ РОТАЦИОННО-КОВОЧНЫХ МАШИН

Чурсин А.С.
МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия
churs007@gmail.com

Одним из прогрессивных технологических процессов металлообработки является ковка на ротационно-ковочных машинах (РКМ). Применение РКМ сводит до минимума последующую обработку резанием, обеспечивает значительную экономию металла и повышает его механические свойства. [1]

Шпиндельные ротационно-ковочные машины позволяют создавать изделия высокой точности, а её конструкция позволяет с легкостью заменять бойки в сепараторе, увеличивая или уменьшая калибр выходного изделия. Именно такая РКМ была выбрана для дальнейшего модифицирования конструкции. Эта группа машин, согласно классификации, включает в себя машины простого действия с постоянной и переменной степенью вытяжки.

Обработка производится секциями бойков, совершающих относительно оси заготовки в совокупности радиальное, возвратно-поступательное, вращательное, а также осевое движение. При каждом ходе бойка часть заготовки деформируется. Заготовка может быть цельная, полая цилиндрическая, конусная, квадратная и др.

Выбранный тип РКМ поддается модификации, имеет огромное количество вариаций для экспериментов за счет сменного рабочего инструмента (бойков). Моделирование при помощи программного комплекса QFORM позволит подробнее изучить кинематику процессов РКМ, исправив недостатки текущего поколения РКМ, сократить количество проходов, общее время работы, сохранив возможность быстрой замены бойка.

В результате ротационной ковки изменяется не только форма заготовки, но также структура и свойства обрабатываемого металла и улучшаются условия деформации. При ковке в машинах с вращающимся инструментом наблюдается также скручивание заготовки. Это происходит потому, что вращающийся инструмент, соприкасаясь с изделием, вызывает действие сил трения, которые увлекают за собой поверхностные слои металла. С целью исключения влияния этого явления заготовка во время обработки должна вращаться вокруг своей оси. Таким образом, сущность процесса ротационной ковки состоит в деформировании заготовки по периметру сечения с относительно малой степенью деформации сходящимися бойками, обеспечивающими всестороннее периодическое пульсирующее приложение давлений. [2]

Изменение геометрии бойков происходило на базе РКМ модели В2129.01., где каждый боек в комплекте симметричен, что позволяет применять бойки без учета их положения в машине. Это позволяет упростить процесс ковки и настройки. Увеличивает срок службы комплекта. Форма канала имеет пять основных поверхностей - входную распушку- две поверхности (по одной с каждой стороны бойка), зону деформации - две поверхности (по одной с каждой стороны бойка), зону калибровки - одну общую поверхность.

Геометрия бойка была изменена, боёк с изменённой геометрией показан на рис. 1. Изменение в геометрии бойка были сделаны для тестирования в программном комплексе QFORM. Изменения геометрии были проведены на основе анализа соответствующей литературы [3]. Также эффективность данных бойков планируется рассчитать вместе с измененным ротационным ковочным узлом, где используется уже три пары бойков.

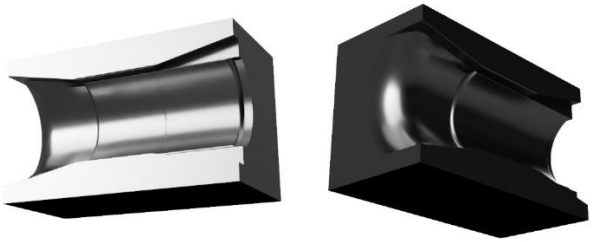


Рис. 1. Геометрия бойка РКМ с изменённой геометрией

РКМ с измененным ковочным узлом изображён на рис. 2. Предлагаемая модернизация РКМ подразумевает собой увеличение количества сепараторов и уменьшение калибра каждой пары

последующих бойков, что приведет к увеличению обрабатываемой площади, позволит уменьшить количество проходов. Такая конструкция увеличит производительность РКМ.

Рис. 2. РКМ с измененным ковочным узлом.

Таким образом, ковка на РКМ обладает рядом преимуществ для получения прутков из трудно-деформируемых материалов, позволяет обеспечить не только заданную точность, но и благоприятно воздействует на структуру и свойства получаемых прутков. Предлагаемое изменение ковочного узла, по мнению автора, позволит уменьшить количество проходов, увеличить производительность РКМ, повысить качество поверхности и механические свойства поковок.

Список литературы:
1. Радюченко Ю.С. Ротационное обжатие, М.: Машиностроение, 1972. – 176 с.
2. Муслов С.А., Шеляков А.В., Андреев В.А. Сплавы с памятью формы: свойства, получение и применение в технике и медицине, 2018 – 254 р.
3. Тюрин В.А., В.А. Лазоркин, И.А. Поспелов, Х.П. Флаховский, Ковка на радиально – обжимных машинах, М.: Машиностроение, 1990 – 256 с.

ПРОНИЦАЕМОСТЬ ПОРИСТОГО МАТЕРИАЛА, ПОЛУЧЕННОГО НА ОСНОВЕ НАНОПОРОШКА НИКЕЛЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ БИДИСПЕРСНОГО ПОРООБРАЗОВАТЕЛЯ

Шустов В.С.
Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Ленинский проспект, 49, _Nemo_73@mail.ru

Пористые материалы с открытой пористостью находят широкое применение в качестве фильтров и носителей катализаторов. В обоих случаях значительную роль играет проницаемость материала, являющаяся важной гидравлической характеристикой готового изделия. На основании предыдущих исследований автора установлено, что материалы с высокой пористостью не всегда обладают высокой проницаемостью [1,2]. Поиск способов повышения проницаемости порошковых материалов остается актуальной задачей. Целью работы является исследование зависимости проницаемости порошкового материала от соотношения компонентов бимодального порообразователя. В качестве объекта исследования был выбран пористый материал, полученный из нанопорошков никеля. Использование нанопорошка позволило синтезировать образцы с достаточным уровнем механической прочности при пониженной температуре спекания.

В настоящей работе процесс получения материала с открытой пористостью заключался в компактировании смеси нанопорошка никеля, являющегося основой готового материала, и хлорида натрия, являющегося порообразующим агентом. В исследованиях использовали коммерческий нанопорошок никеля со средним размером частиц 70 нм, полученный методом электрического взрыва проводника в атмосфере аргона, и соль NaCl с размером частиц 40-50 мкм и с размером частиц 315-400 мкм. Прессование проводили при давлении 330 МПа, после чего проводилось спекание прессовок при температуре 700 °С.

Изготавливали две серии образцов, содержащие 80 и 85 об.% порообразователя. В каждой серии варьировали соотношение объемных долей соли различной дисперсности.

Исследована проницаемость полученных образцов пористого никеля, которую проводили по методике, основанной на законе Дарси, пропусканием дистиллированной воды. Зависимости проницаемости материала от соотношения порообразователей с размером частиц 40-50 мкм и 315-400 мкм в исходных порошковых смесях представлены на рисунке 1. Доверительные интервалы на рисунке соответствуют доверительной вероятности 0,9.

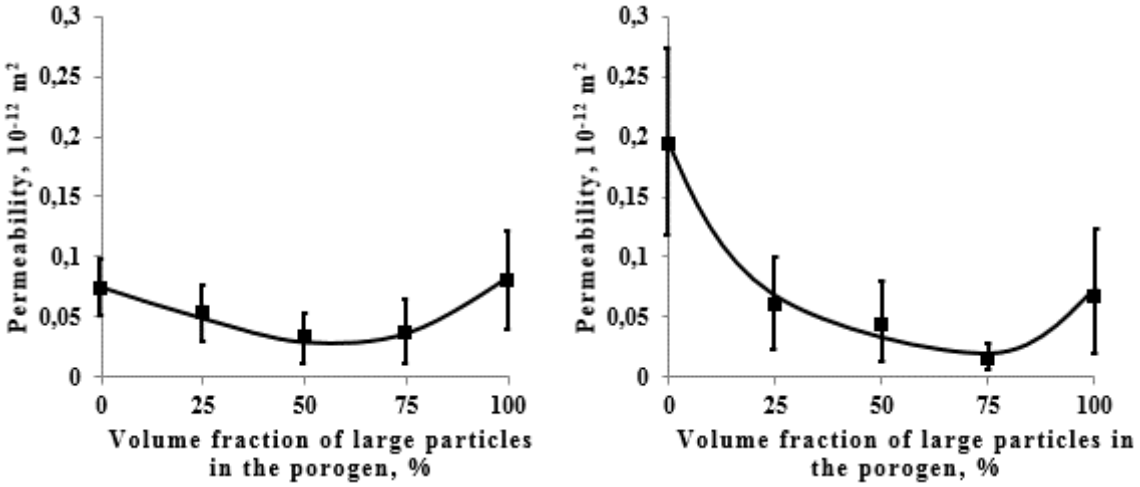


Рис.1. - Зависимости проницаемости материала от объемного соотношения фракций порообразователя с размером частиц 40-50 мкм и 315-400 мкм: (а) для материала с 80 об.% порообразователя, (б) для материала с 85 об.% порообразователя.

В синтезированных с бидисперсным порообразователем образцах наблюдаются поры трех размеров – крупные поры, остающиеся от частиц соли 315-400 мкм, поры среднего размера – 40-50 мкм, и поры наноразмерного диапазона, обусловленные неполным спеканием металлического нанопорошка (рис.2).

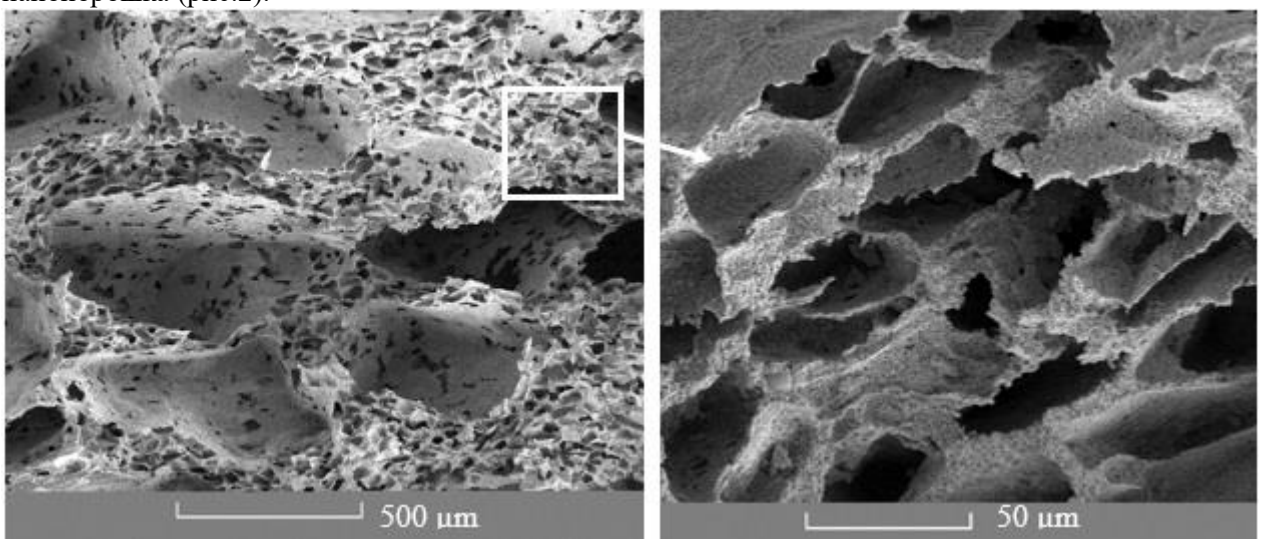


Рис.2. - РЭМ-изображение излома образца, полученного из смеси нанопорошка никеля с 80 об.% порообразователя, в котором доля крупных частиц составляла 50%.

Таким образом установлено, что в случае, когда имеется лишь порообразователь малого размера, образцы имеют максимальную проницаемость. Поры имеют множество окон, соединяющих отдельные поры, и фильтруемое вещество (жидкость или газ) проходит через материал с минимальным сопротивлением. Проницаемость материала с 85 об.% порообразователя с размером частиц 40-50 мкм превышает аналогичные значения для образца с объемной долей порообразователя 80% в 2-2,5 раза. При этом порошковые пористые материалы, синтезированные с бимодальным порообразователем, имеют более низкую проницаемость по сравнению с материалами с монодисперсным порообразователем.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ № 20-08-00960, а также с привлечением средств по госзаданию 075-00947-20-00.

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

СЕКЦИЯ 2 «Развитие методов исследования и моделирования структуры и свойств материалов и наноматериалов»

РАЗРАБОТКА МЕТОДИК КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЙ СЕЛЕНА И МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ, ОБОГАЩЕННОГО НАНОРАЗМЕРНЫМ СЕЛЕНОМ

Андреева Н.А.

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

Разработка новых аналитических методик по определению селена и сопутствующих минеральных элементов является неотъемлемой составной частью исследований по получению высокоэффективных препаратов на основе наноразмерного селена для обогащения селеном растительного сырья и производства функциональных продуктов питания с целью решения проблемы дефицита селена в рационе питания человека [1, 2].

Раствор наноразмерного селена был получен на базе Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН в лаборатории №9 путем внедрения селена в водную среду под воздействием лазерного импульса большой мощности [3].

С использованием метода атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС с ИСП) были разработаны методики прямого одновременного определения Se и сопутствующих минеральных элементов: Ag, Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sc, Se, Si, Sn, Ti, V, W, Zn и Zr в широком диапазоне концентраций от $1 \cdot 10^{-6}$ до $n \cdot 10\%$ в различных продуктах растительного происхождения.

Оптимизированы условия химической пробоподготовки: $H_2SO_{4(конц)}$ + $HNO_{3(конц)}$ с применением открытых сосудов (нагревание в термостойких стаканах) и $HNO_{3(конц)}$+ $HCl_{(конц)}$ +$HF_{(конц)}$ с применением закрытых систем (модуля MARS 5 и «Минотавр-2»). Подобран состав кислот (1M HCl) для получения устойчивых во времени растворов всех определяемых элементов. Для определения кремния проводили сплавление образцов с солями щелочных металлов или использовали классическую схему «Мокрого сплавления» [4].

Найдены аналитические параметры определения элементов [5, 6]. Пределы обнаружения элементов-примесей, оцененные с учетом контрольного опыта, составили $1 \cdot 10^{-5}$ - $2 \cdot 10^{-6}$ % масс., за исключением распространенных элементов: Al, Fe, Ca и Si ($1 \cdot 10^{-3}$ - $2 \cdot 10^{-4}$%). Для определения селена выбрали наиболее чувствительную аналитическую линию 196,026 нм с пределом обнаружения 1,5 ppb.

Изучено влияние кислот на АЭС с ИСП определение селена. Повышение концентрации кислоты приводит к понижению интенсивности аналитических сигналов, степень изменения зависит и от природы кислоты. Серная кислота (C = 2,5 M) понижает аналитический сигнал на 20%, а соляная и азотная кислоты той же концентрации – на 10%.

Было изучено изменение величин аналитических сигналов селена в зависимости от изменения концентраций матричных элементов (Al, Si, Ca, Mg, K, Na, Fe и т.д.) Калибровочные графики для определения Se одинаковы для чистых растворов и содержащих не более 100 ppm Al, Si, Ca, Mg, K, Na, Fe. Для значительного числа исследуемых проб содержания матричных элементов в получаемых после минерализации растворах не превышали указанного предельного значения. Для больших содержаний матричных элементов (более 100 ppm) необходимо строить калибровочные графики, используя растворы, имитирующие матричный состав анализируемых образцов или применять метод добавок, или вводить поправочные коэффициенты для получения правильных результатов.

При определении элементов вблизи пределов их обнаружения (5 ppb) на их аналитические сигналы начинают влиять и другие элементы-примеси (при их содержании более 10 ppm). Для учёта матричного влияния при определении селена и других микроэлементов вблизи пределов

обнаружения использовали метод орторекурсивных разложений для построения калибровочных функций с различными множествами матричных эффектов [7, 8].

По разработанным программам проводился анализ проб. Величина относительного стандартного отклонения (S_r) составляет 0,03-0,10. Из-за отсутствия стандартных образцов состава для подтверждения правильности полученных результатов определения элементов проводили их сравнение с данными других методов: атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС), масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС с ИСП) и метода: «введено – найдено» (таблица 1). Получена хорошая сходимость результатов определения разными методами.

Разработаны методики атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой определения селена и сопутствующих минеральных элементов, выгодно отличающиеся от ранее предложенных экспрессностью, возможностью одновременно определять большой набор элементов в широком интервале концентраций от $1 \cdot 10^{-6}$ до n·10% в различных продуктах растительного происхождения с хорошими метрологическими характеристиками. Относительное стандартное отклонение (S_r) 0,10 – 0,003. Нижний предел количественного обнаружения селена, составляет 0,006 мкг/мл или $6 \cdot 10^{-6}$%. В ряде случаев, когда содержание сопутствующих минеральных элементов проб не очень высоко, предел обнаружения селена можно снизить до $1 \cdot 10^{-6}$%.

Табл. 1. Результаты определения элементов в топинамбуре, полученные различными методами (n=3, P=95).

Элемент	Длина волны, нм	Предел обнаружения, (ppb)	АЭС с ИСП		МС с ИСП, ААС (или другой метод)	
			Массовое содержание, %	S_r	Массовое содержание, %	S_r
Al	396.152	2.5	0.0036	0.10	0.0040	0.15
Ba	433.527	2.5	0.0082	0.10	0.0080	0.10
Ca	317.933	2.0	0.28	0.10	0.27	0.10
Co	228.616	3.0	0.0001	0.08	0.000095	0.18
Cr	267.716	1.5	$<1 \cdot 10^{-5}$	0.10	$<1 \cdot 10^{-5}$	0.16
Cu	324.754	2.0	0.0022	0.10	0.0020	0.10
Fe	259.940	3.5	0.0019	0.10	0.0022	0.09
K	766.490	5.5	0.54	0.10	0.59	0.09
Mg	279.553	2.5	0.036	0.10	0.037	0.16
Mn	259.373	1.5	0.0001	0.10	0.000094	0.10
Mo	203.844	3.5	$<1 \cdot 10^{-5}$	0.10	$<1 \cdot 10^{-5}$	0.15
Na	589.592	3.5	0.0014	0.10	0.0012	0.15
Ni	231.604	3.5	0.00029	0.08	0.00020	0.10
Pb	220.353	4.5	0.00011	0.08	0.00010	0.08
Se	196.026	5.5	0.00012	0.10	0.00015	0.12
Si	251.611	12	0.0034	0.09	0.0039	0.12
Sr	405.783	1.5	$<1 \cdot 10^{-5}$	0.10	$<1 \cdot 10^{-4}$	0.19
V	310.230	1.5	0.00023	0.08	0.00025	0.10
Zn	213.856	1.5	0.0002	0.10	0.0003	0.18

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

Список литературы:

1. Богачев В.Н., Коваленко Л.В., Фолманис Г.Э., Волченкова В.А. Природные селеносодержащие материалы // Перспективные материалы. - 2007. - №3. С. - 37-40.
2. Богачев В.Н., Коваленко Л.В., Иванов Л.И., Фолманис Г.Э., Волченкова В.А. Суспензии наноразмерного селена в растениеводстве // Перспективные материалы. – 2008. - № 2. С.- 54-56.
3. Казилин Е.Е., Фолманис Г.Э., Иванов Л.И., Коваленко Л.В., Маркевич М.И., Подольцев А.С., Янушкевич В.А., Волченкова В.А. Формирование методом лазерной абляции коллоидного раствора селена в воде. // Перспективные материалы. – 2006. - №3. С. - 30-33.
4. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии // Москва. Химия. - 1984. - 432 с.
5. Томпсон М., Уолш Д. «Руководство по спектрометрическому анализу с индуктивно-связанной плазмой» // М.: Недра. - 1988. - 288 с.

6. Атомно-эмиссионный анализ с индукционной плазмой. Итоги науки и техники. Сер. Аналитическая химия // М.: ВИНИТИ. – 1990. - Т. 2. - 255 с.
7. Лукашенко Т.П. Об орторекурсивных разложениях по системе Фабера-Шаудера // Тезисы докладов 10-й Саратовской зимней школы. Саратов: Изд-во Сарат. ун-та. – 2000. - С. - 168.
8. Паунов А.К. Применение методов аппроксимации для построения калибровочных функций при определении низких концентраций элементов методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой // Перспективные материалы. Специальный выпуск. – 2008. - №5. С. - 253-257.

КИНЕТИКА УСТАЛОСТНОГО РАЗРУШЕНИЯ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА ПРИ СМЕШАННЫХ МОДАХ НАГРУЖЕНИЯ

Белецкий Е.Н.
Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, enbel@mail.ru

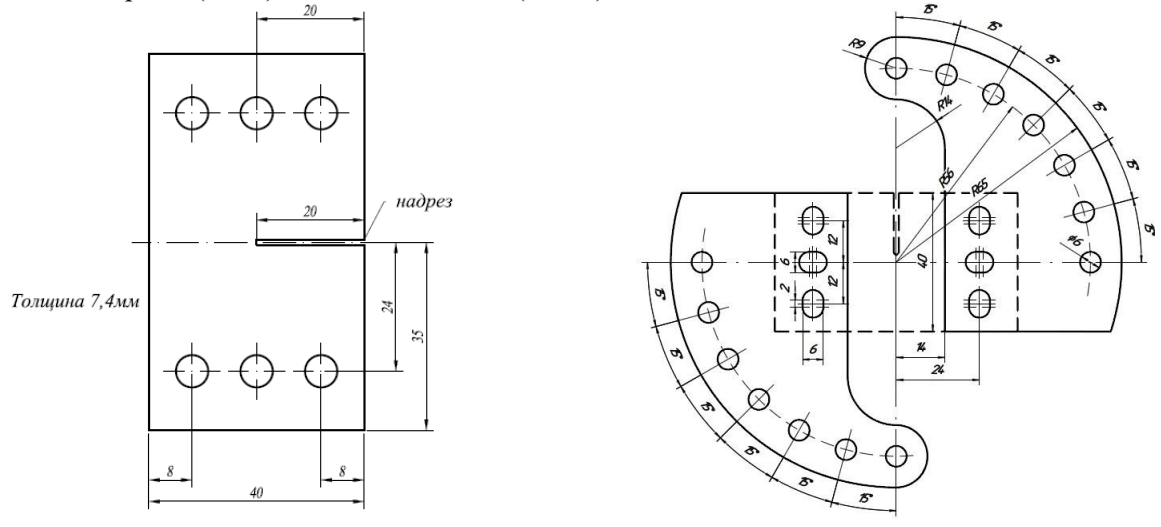
Большое количество деталей и элементов конструкций подвергаются воздействию комплексных нагрузок. Даже в одноосно нагруженных элементах могут возникать поля напряжений смешанного типа, т.е. комбинация отрыва (тип I) и сдвига (типы II и III). Такая ситуация возможна, например, если дефект ориентирован под некоторым углом к оси приложения нагрузки. В вершине такого дефекта реализуется напряженное состояние смешанного типа.

В работе [1], выполненной на титановом сплаве Ti-6Al-4V, отмечается, что при введении сдвиговой составляющей нагрузки пороговые значения коэффициента интенсивности напряжений K_{th} уменьшаются, поэтому сделан вывод о негативном влиянии составляющей типа II. Авторы [2] показали влияние смешанного нагружения (тип I, II и III) вдоль фронта трещины на развитие роста трещины в образцах из полиметилметакрилата и представили модель роста усталостной трещины, согласующуюся с экспериментальными данными.

Отсутствие стандартизованных методик испытаний в условиях смешанного нагружения осложняет обработку эксперимента и в ряде случаев приводит к противоречивым результатам.

Исследование было проведено на модельном материале – полиметилметакрилате, обладающим однородными и изотропными свойствами и позволяющим наблюдать микротрещины, сопровождающие развитие разрушения

Для изучения влияния моды циклического нагружения на скорость роста усталостной трещины был выбран компактный образец с боковым надрезом (рис. 1, а). Данная геометрия позволяет получить смешанный, первый или второй тип нагружения. Приложение нагрузки к образцу осуществляется посредством специальных приспособлений (рис. 1, б) – серповидных захватов, которые предложил Richard [3]. В захватах сделаны отверстия таким образом, что, прикладывая растягивающие нагрузки через разные отверстия, можно изменять тип нагружения от чистого отрыва (тип I) до чистого сдвига (тип II).



а б

Рис. 1. - Геометрия образца (а) и конфигурация захватов с образцом (б) для реализации отрыва, сдвига или смешанных мод нагружения при растяжении

Циклические испытания образцов с предварительно нанесенной усталостной трещиной в устье надреза проводили на сервогидравлической установке Biss Nano Plug-n-play (максимальная нагрузка 15 кН) при нагрузке 0,25 кН с частотой нагружения 10Гц. Изменения длины усталостной трещины оценивали путем фотосъемки образца через каждые 500 циклов нагружения в области стабильного роста трещины, и через каждые 250 циклов в области ее ускоренного роста. Испытания проводили в условиях отрыва (мода нагружения I) и смешанного нагружения (мода нагружения I+II) при θ=30˚, θ=60˚, где θ – угол от оси надреза к оси нагружения. При каждом условии нагружения было испытано по три образца.

В результате испытаний были построены кривые роста усталостной трещины для трех типов нагружения чистого отрыва (тип I, θ=90˚) и смешанных типов (I+II, θ=60˚ и θ=30˚) (рис. 2).

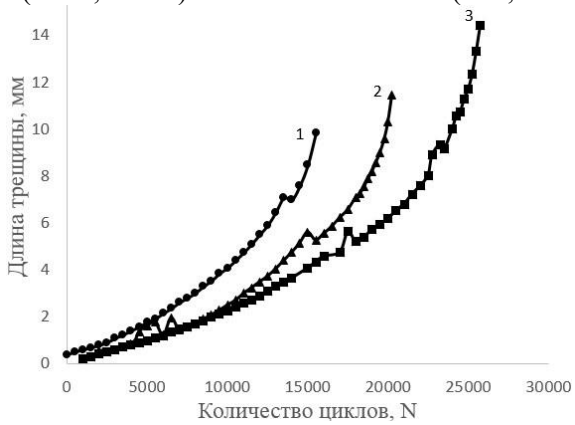


Рис. 2. – Зависимости длины усталостной трещины от числа циклов нагружения для чистой моды нагружения I - 90˚(1), для смешанной - 60˚(2) и для смешанной - 30˚(3)

Как видно из графиков на Рис. 2, увеличение сдвиговой компоненты нагружения приводит к снижению скорости роста трещины.

По фрактографии изломов были оценены площади стабильного роста трещин (Табл. 1). Было выявлено, что увеличение сдвиговой компоненты нагружения приводит к увеличению площади стабильного роста усталостной трещины.

Табл. 1. – Значения площади стабильного и ускоренного роста трещины

S / Угол наклона	S стаб. роста, мм^2
30 ˚	78,9
60 ˚	70,8
90 ˚	67,3

В результате анализа поверхностей изломов было выявлено увеличение площади стабильного роста усталостной трещины с ростом доли составляющей II моды нагружения. Полученные на модельном материале результаты по влиянию смешанных мод на кинетику роста усталостной трещины будут использованы при испытании образцов из конструкционной стали.

Автор выражает благодарность доктору технических наук Ботвиной Л. Р., кандидату технических наук Тютину М. Р. за помощь в подготовке и проведении данной исследовательской работы.

Работа выполнена в рамках государственного задания № 075-00947-20-00.

Список литературы:

1. Campbell J.P. and Ritchie R.O. Mixed-mode fatigue-crack growth thresholds in Ti-6Al-4V at high frequency. Scripta Materialia, 1999, Vol. 41, No. 10, pp. 1067-1071.
2. Buchholz F., Chergui A., Richard H.A. Fracture analyses and experimental results of crack growth under general mixed mode loading conditions. Engineering Fracture Mechanics, 2004, Vol. 71, pp. 455–468
3. Richard H.A. Specimens for investigating biaxial fracture and fatigue processes. Biaxial and Multiaxial Fatigue, ed. M.W. Brown and K.J. Miller. Mechanical Engineering Publications, London, 1989, pp. 217-229.

ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ЦИКЛИЧЕСКОГО НАГРУЖЕНИЯ НА ПАРАМЕТРЫ АКУСТИЧЕСКОЙ ЭМИССИИ

Болотников А.И.

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

Метод акустической эмиссии (АЭ) в течение продолжительного времени применяется во многих отраслях промышленности для оценки степени поврежденности сталей, авиационных сплавов, бетонов и других материалов [1-3]. Данное исследование выполнено с целью анализа влияния предварительного циклического нагружения на АЭ параметры сталей 20 и 15Х2ГМФ при растяжении.

Материалами исследования явились сталь 15Х2ГМФ, используемая в качестве материала для насосных скважинных штанг и сталь 20, получившая широкое распространение в промышленности. В рамках исследования материалы были подвергнуты предварительной циклической нагрузке, соответствующей N/N_f =0,3 0,5 и 0,7 относительного числа циклов до разрушения, с последующими статическими испытаниями и измерением параметров АЭ. Оценены следующие параметры акустической эмиссии: средняя интенсивность сигналов АЭ $<dN_{AE}/dt>$, коэффициент наклона γ деформационной зависимости ΣN_{AE}, суммарное число акустических сигналов ΣN_{AE}, общая энергия акустических сигналов ΣE_{AE} и работа разрушения *A*. Полученные данные для средней интенсивности сигналов АЭ $<dN_{AE}/dt>$, коэффициента наклона γ деформационной зависимости ΣN_{AE} и суммарного числа акустических сигналов ΣN_{AE} приведены на рис. 1.

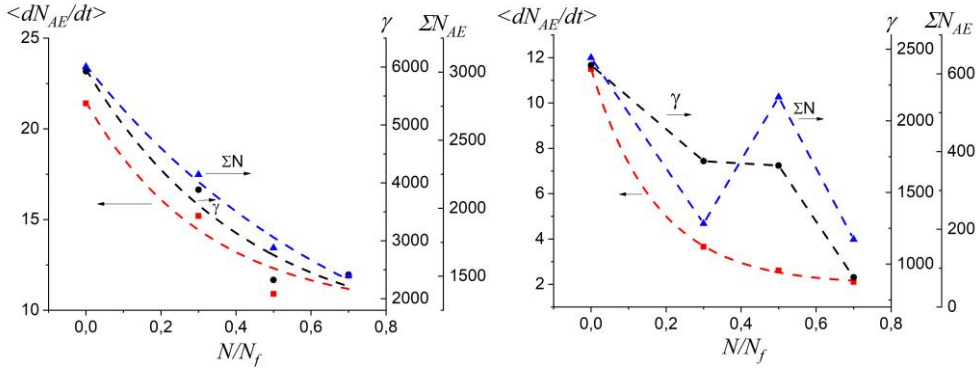


Рис. 1. – Зависимость от относительного числа циклов среднего значения интенсивности сигналов АЭ $<dN_{AE}/dt>$, коэффициента наклона γ деформационной зависимости ΣN_{AE} и суммарного числа акустических сигналов ΣN_{AE} стали 15Х2ГМФ (а) и стали 20 (б)

Из рисунка следует, что данные акустические параметры уменьшаются с увеличением относительного числа циклов, хотя, при N/N_f=0,5 на Рис.1 б, полученном для стали 20, наблюдается увеличение некоторых акустических характеристик коррелирующих с аналогичным увеличением суммарной энергии сигналов АЭ и энергии разрушения, оцениваемой по площади под кривыми деформации (Рис. 2 б). Аналогичное увеличение акустической энергии и энергии разрушения при N/N_f=0,5 наблюдается и для стали 15Х2ГМФ (рис. 2, а). Причина такого увеличения может быть связана с изменением процессов циклического упрочнения и размягчения стали при предварительном циклировании.

Зависимости основных акустических параметров от относительной долговечности стали 15Х2ГМФ (Рис. 1 а) описываются экспоненциальными функциями со значениями R^2 = 0.95÷0.98:

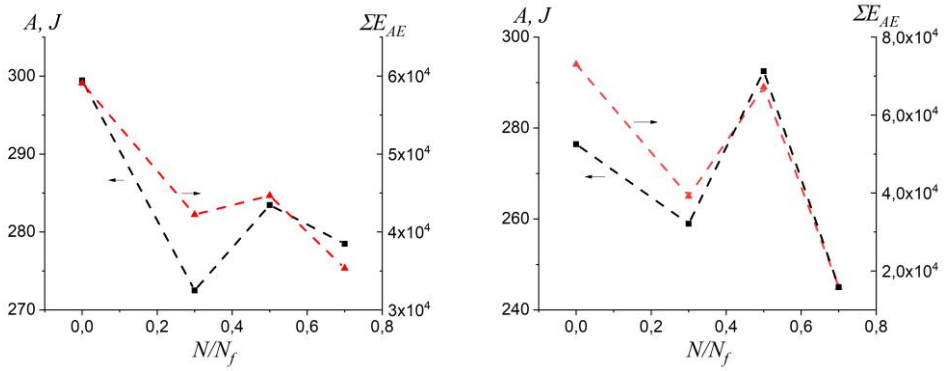
$$< dN_{AE} / dt > \sim \exp(-3,1 * N / N_f) \quad (1)$$

$$\sum N_{AE} \sim \exp(-1,3 * N / N_f) \quad (2)$$

$$\gamma \sim \exp(-2,3 * N / N_f) \quad (3)$$

Средняя акустическая активность малоуглеродистой стали (Рис. 1 б) также может быть описана экспоненциальной функцией с коэффициентом детерминации R^2= 0.99:

$$< dN_{AE} / dt > \sim \exp(-5,7 * N / N_f) \qquad (4)$$



а б

Рис. 2. – Зависимость от относительного числа циклов общей энергии акустических сигналов ΣE_{AE} и работы разрушения A при испытании образцов из стали 15Х2ГМФ (а) и стали 20 (б)

Из соотношений (1), (4) следует, что показатель степени для низкоуглеродистой стали примерно в два раза больше, чем для стали 15Х2ГМФ. Причиной более резкого снижения средней интенсивности акустических сигналов в низкоуглеродистой стали с увеличением относительной долговечности по сравнению со сталью 15Х2ГМФ является различие их свойств и структуры.

Приведенные выше соотношения могут быть использованы для диагностики состояния материала после циклического нагружения путем оценки изменения параметров акустической эмиссии. Более подходящий для оценки остаточной прочности параметр, как видно из рис. 1 а, б - средняя активность акустических сигналов.

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

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

Список литературы:

1. Ботвина Л.Р., Тютин М.Р., Левин В.П., Иоффе А.В., Перминова Ю.С., Просвирнин Д.В. Механические и физические свойства, механизмы разрушения и остаточная прочность стали 15Х2ГМФ, используемой для изготовления нефтяных насосных штанг // Деформация и разрушение материалов. 2020. № 9. С. 22–34. Doi: 10.31044/1814-4632-2020-9-22-34.
2. Ботвина Л.Р., Тютин М.Р., Петерсен Т.Б., Левин В.П., Солдатенков А.П., Просвирнин Д.В. Остаточная прочность, микротвердость и акустические свойства циклически деформированной малоуглеродистой стали // Проблемы машиностроения и надежности машин. 2018. № 6. С. 44–53.
3. LORD JR A. E. Acoustic emission //Physical acoustics. – Academic Press, 1975. – Т. 11. – С. 289-353.

КИСЛОРОДНЫЕ ВАКАНСИИ В СТРУКТУРЕ ПОВЕРХНОСТИ TiO_2 (110): ПЕРВОПРИНЦИПНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

Грубова И.Ю.

Россия, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, E-mail: rodeo_88@mail.ru

Известно, что реальная поверхность TiO_2 (110) имеет много дефектов, например, таких, как кислородные вакансии (Vo) [1]. В ряде теоретических исследований была изучена роль Vo на поверхности TiO_2 (110) [2-4], и некоторые из них подтверждают, что наличие Vo сильно увеличивает реакционную способность поверхности [4]. В связи с этим, в представленном исследовании проводился расчёт из первых принципов энергии образования Vo в 2-ух верхних атомных слоях суперячейки TiO_2 (110)-(1× 3×4) для определения роли Vo в химии поверхности TiO_2 (110).

Компьютерный код VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) будет использован для изучения поверхности рутила TiO_2 (110). Программный пакет VASP представляет собой вычислительный комплекс для проведения компьютерного моделирования многоэлектронных систем атомных масштабов, применяемый для численного решения задач квантово-механической

молекулярной динамики и расчётов, связанных с электронной структурой. В данном программном пакете применяется теория функционала плотности (ТФП), которая является одним из самых эффективных и точных методов исследования электронных свойств низкоразмерных систем и наноструктур. Расчеты электронной структуры и энергии взаимодействия проводились методом проекционных присоединенных волн (PAW), с обобщенным градиентным приближением PBE для обменно-корреляционного функционала. Атомные структуры визуализированы с помощью программы VESTA-3.

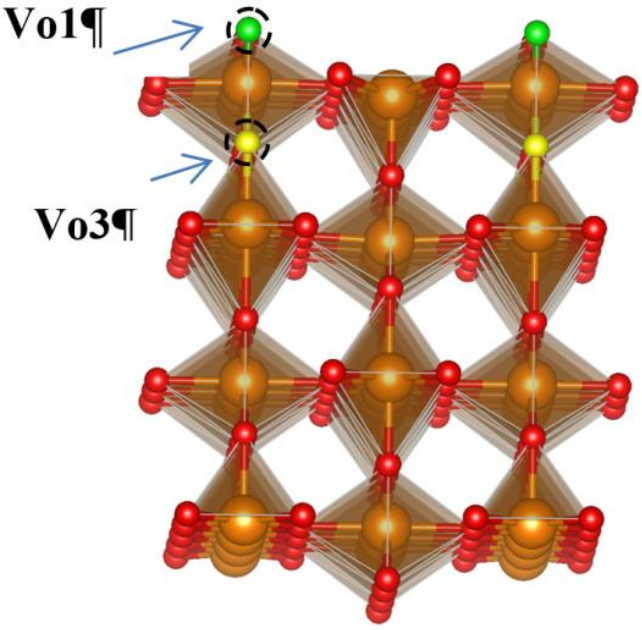


Рис. 1. – Вид сбоку модели rTiO_2 (110)-(1 × 3 × 4) с указанием положения Vo: позиции Vo1 и Vo3 выделены соответственно зелёным и желтым цветом (Ti – оранжевые шарики, O – красные шарики)

Позиции атомов двух нижних слоёв пластины TiO_2 (110) были зафиксированы в своих равновесных положениях. В работе рассмотрены два различных типа Vo, образование которых является наиболее вероятным для поверхности TiO_2 (110): вакансии *мостиковых* (bri = Vo1) и суб-мостиковых (sbr = Vo3) атомов кислорода (Рис. 1).

Энергия образования Vo рассчитывалась по формуле 1:

$E_{form}(Vo)=E_{tot}(def) - E_{tot}(nodef) + 1/2\mu(O_2)$, (1)

где $\mu(O_2)$ полная энергия молекулы O_2, $E_{tot}(def)$ и $E_{tot}(nodef)$ это полные энергии рассматриваемой системы соответственно без и с вакансиями Vo.

Табл. 1 - Энергия формирования кислородных вакансий для суперячейки rTiO_2 (110) (1×3, nL = 4), содержащей 72 атома (в эВ)

Типы дефектов		Настоящая работа	Расчёт [5] (1×4, nL = 4)	Расчёт [5] (1×4, nL = 6)
Vo1		3,20	4,01	3,68
Vo3		3,82	3,99	4,23

Выбранная для ТФП расчётов суперячейка является относительно небольшой, тем не менее, полученные в работе результаты для энергий образования вакансий Vo1 и Vo3 в поверхностных слоях пластины TiO_2 (110) находятся в согласии с литературными данными [5]. Экспериментально показано, что значения концентрации Vo лежит в интервале 10–15%. В данной работе Vo были сформированы с помощью удаления одного из шести эквивалентных атомов кислорода. При такой схеме образования Vo, значение их концентрации составляет 16,7%, что является, в соответствии с экспериментальными данными, допустимым. Согласно с недавно проведёнными первопринципными исследованиями [5] было также обнаружено, что Vo с большей вероятностью образуются на поверхности TiO_2 (110), чем в его приповерхностных слоях, что подтверждается и в представленном исследовании (таблица 1).

Таким образом, образование дефектов типа кислородная вакансия на поверхности и в приповерхностных атомных слоях пластинчатой структуры TiO_2 (110), представленной в виде 72-атомной суперячейки размерностью (1 × 3 × 4), с помощью удаления 1 из 6 эквивалентных атомов кислорода, энергетически более предпочтительно на поверхности TiO_2 (110), чем в области её второго атомного слоя.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта президента РФ для поддержки молодых ученых кандидатов наук МК-330.2020.8.

Автор выражает глубокую благодарность своим научным руководителям к.ф.-м.н. Р.А. Сурменеву и проф. д-р Э.К. Нейтсу, а также коллеге к.ф.-м.н. М.А. Сурменевой.

Список литературы:

1. Metiu, H. Chemistry of Lewis acid–base pairs on oxide surfaces / H. Metiu, S. Chrétien, Z. Hu, B. Li, X. Sun // The Journal of Physical Chemistry C. – 2012. – Vol. 116, № 19. – P. 10439–10450..
2. Ramamoorthy, M. First-principles calculations of the energetics of stoichiometric TiO_2 surfaces / M. Ramamoorthy, D. Vanderbilt, R. D. King-Smith // Ibid. – 1994. – Vol.
3. 49, № 23. – P. 16721–16727.
4. Molina, L. M. Adsorption of O_2 and oxidation of CO at Au nanoparticles supported by TiO_2 (110) / L. M. Molina, M. D. Rasmussen, B. Hammer // The Journal of Chemical Physics. – 2004. – Vol. 120, № 16. – P. 7673–7680.
5. Rasmussen, M. D. Adsorption, diffusion, and dissociation of molecular oxygen at defected TiO_2 (110): A density functional theory study / M. D. Rasmussen, L. M. Molina, B. Hammer // The Journal of chemical physics. – 2004. – Vol. 120, № 2. – P. 988–997.
6. Cheng, H. Surface and subsurface oxygen vacancies in anatase TiO_2 and differences with rutile / H. Cheng, A. Selloni // Physical Review B. – 2009. – Vol. 79, № 9. – Art. № 092101 [4 p.].

КОМПЛЕКСЫ Gd(III) И Er(III) С ФЕНИЛОКСИ-ЗАМЕЩЕННЫМ ФТАЛОЦИАНИНОМ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КРАСИТЕЛИ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХРОМНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Домарева Н.П.

Россия, Ивановский государственный химико-технологический университет, domareva.nataliya@icloud.com

В настоящее время большой интерес вызывают тетрапиррольные макрогетероциклические соединения, а именно порфирины и фталоцианины, поскольку структуру подобных молекул можно модифицировать путем введения различных периферических заместителей в бензольные аннелированные кольца макроцикла, что позволяет производить тонкую настройку физико-химических свойств [1]. Сэндвичевые гомолептические комплексы, отличающиеся наличием двух фталоцианиновых лигандов в структуре (рис. 1), интересны в виду возможности участия во внутримолекулярном переносе электрона [2]. Уникальные свойства двухпалубных фталоцианиновых комплексов с редкоземельными ионами дают возможность использования их в электрохромных устройствах, системах записи информации и нелинейной оптике. Двухпалубные комплексы обычно образуются в виде стабильных нейтральных π-радикалов с общей формулой $[Pc^- Ln^{3+} Pc^-]^0$, для которых характерно наличие неспаренного электрона на однократно занятой молекулярной орбитали. Благодаря синглетным переходам возможно образование нескольких форм: нейтрально-радикальная, восстановленная и окисленная.

В настоящей работе спектрофотометрическим методом анализа для гомолептических тетразамещенных комплексов фталоцианина Gd(III) и Er(III) с фенилокси-фрагментами (рис. 1) изучено влияние металла на способность участия в redox-процессах при добавлении окислителя/восстановителя, а также проведена оценка возможности использования активного кислорода в качестве окислительного агента в растворах тетрагидрофурана.

На первом этапе работы рассматривалось агрегационное поведение комплексов с ионами гадолиния (рис. 2.) и эрбия в растворе ТГФ. Изучение концентрационной зависимости показало соблюдение закона Ламберта-Бугера-Бера в диапазоне концентраций порядка 10^{-6}-10^{-5}М. Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что в данном диапазоне концентраций макроциклы находятся в мономерном состоянии. На следующем этапе работы изучены окислительно-восстановительные свойства в различных системах. Установлено, что redox-переход из нейтрально-радикальной формы в восстановленную в растворе ДМФА идёт самопроизвольно, что, вероятно, обусловлено наличием в растворе продуктов разложения ДМФА – диметиламина,

причем для комплекса с Er(III), который, по сравнению с Gd(III), имеет меньший ионный радиус металла, процесс протекает в 2 раза быстрее. В растворе ТГФ процесс инициируется добавлением окислителя/восстановителя. На заключительном этапе проводилась оценка использования активного кислорода в качестве окислительного агента. Фталоцианиновый комплекс выступает в качестве катализатора в реакции окисления меркаптанов до полезных дисульфидов, при этом в реакции образуется высокоактивный молекулярный кислород. С этой целью фталоцианиновый комплекс переводили в восстановленную форму и добавляли смесь 2-меркаптоэтанола и перекись водорода. Небольшие добавки данной смеси приводили к переходу из восстановленной формы в нейтрально-радикальную, при этом в системе находится смесь нейтрально-радикальной и окисленной форм. Данная реакция имеет преимущества в том, что выделившийся активный кислород препятствует процессам агрегации макроциклов.

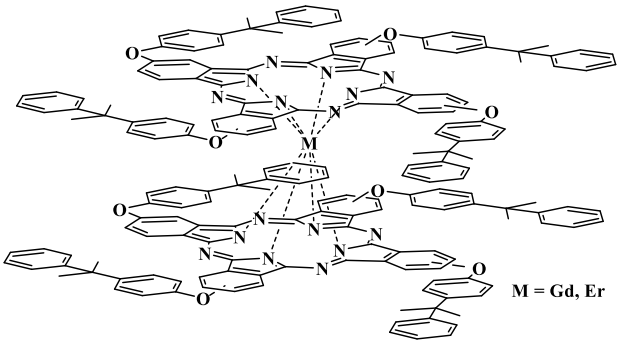


Рис. 1. Структура бис(2(3),9(10),16(17),23(24)-тетракис-[4-(1-метил-1-фенилэтил)фенокси]фталоцианинато) гадолиний (III)/эрбий (III) (Pc_2Gd/Pc_2Er)

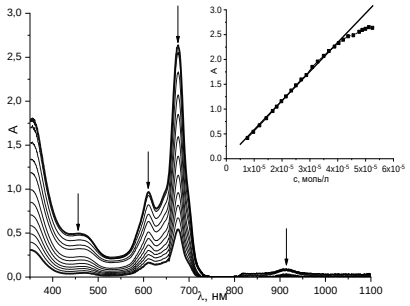


Рис. 2. Типичное изменение электронных спектров поглощения при разбавлении в ТГФ для Pc_2Gd в диапазоне концентраций $c_{Pc} = 7{,}6 \cdot 10^{-6} \div 4{,}37 \cdot 10^{-5}$ М

Автор благодарит научного руководителя - доц., к.х.н. Вашурина А.С.
Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 17-73-20017).

Список литературы:
1. Stefak, R. Synthesis and electrochemical characteristics of a donor–acceptor porphyrinate rotor mounted on a naphthalocyaninato europium complex / R. Stefak, N. Ratel-Ramond, G. Rapenne // Inorg. Chim. Acta. – 2002. – V. 380. – P. 181-186.
2. Gromova, G.A. The First Example of Electron Phototransfer with the Participation of Two-Decker Lanthanide Phthalocyaninate / G.A Gromova, A.V. Lobanov, Y.G. Gorbunova, A.Y. Tsivadze // J. Prot. Met. Phys. Chem. Surfaces. – 2018. – V. 54., № 2. – P.170-173.
3. Pushkarev, V. E. Historic overview and new developments in synthetic methods for preparation of the rare-earth tetrapyrrolic complexes / V. E. Pushkarev, L. G. Tomilova, V. N. Nemykin // Coord. Chem. Rev. – 2016. – V. 319. – P.110-179.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ КАК СПОСОБ КОНТРОЛЯ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА ВЫСОКОЧИСТЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ АЛЮМОМАГНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ

Конюкова К.С.
Россия, ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша», xenon9112@gmail.com

Получение прозрачной в широком диапазоне длин волн керамики с высокими механическими характеристиками на данный момент является одним из актуальных направлений современного материаловедения. Среди материалов-основ такой керамики удовлетворяет описанным свойствам нанопорошок алюмомагниевой шпинели (АМШ, $MgAl_2O_4$). Свойства прозрачной керамики высокочувствительны к нарушениям состава и структуры порошка АМШ, поэтому актуально использование низкотемпературных химических методов синтеза [1], а именно метода золь-гель. Принцип этого процесса заключается в получении гомогенного геля из вещества-гелеобразователя и раствора солей алюминия и магния, перевода его в состояние ксерогеля, в котором при нагреве происходит синтез порошка.

Данная технология многостадийная, параметры каждого этапа влияют на такие характеристики синтезируемых нанопорошков АМШ, как количество и распределение примесей, стехиометрическое соотношение, развитость удельной площади поверхности (УПП), размеры областей когерентного рассеяния (ОКР). Получение порошка из АМШ сопровождается стадией химической реакции шпинелеобразования. Нарушение структуры и состава материала возможно из-за различия в скоростях диффузии ионов, входящих в сложный оксид, при высокой степени неравновесности синтеза [2], а также из-за склонности оксида магния к испарению при нагреве. Уменьшение степени неравновесности достигается определением оптимальных параметров: температурной области начала шпинелеобразования, скорости нагрева в этой области и временем выдержки при конечной температуре. Поэтапное исследование состава и структуры позволяет определить оптимальные параметры синтеза высокочистых нанопорошков АМШ.

С помощью метода термогравиметрии (ТГ), совмещенного с масс-спектрометрией, были определены потери при прокаливании исходных солей, температуры и продукты их разложения и дегидратации, необходимые на первом этапе синтеза для определения нужного количества компонентов и допустимых температур нагрева. Так же методом ТГ был проведен анализ ксерогеля для определения температуры начала шпинелеобразования.

Для получения особочистых порошков АМШ должны использоваться особочистые исходные компоненты. Качественный и количественный элементный анализ исходных солей и конечного продукта был проведен с использованием растровой электронной микроскопии (РЭМ) и рентгенофлуоресцентного анализа (РФлА). Результаты показали отсутствие примесей. Кроме того, данные методы использовались при определении элементного соотношения синтезированных при различных параметрах порошков АМШ. Таким образом были определены скорость нагрева и время выдержки, соответствующие образцам, элементное соотношение которых совпадало со стехиометрическим.

При соответствии элементного соотношения стехиометрическому, нарушении стехиометрии могут проявляться в неправильном фазовом составе: в наличии свободного MgO и образовании твердого раствора Al_2O_3 в АМШ. Наличие ОКР нанометрового размера позволяет говорить о формировании наноразмерных порошков. Методом рентгенофазового анализа (РФА) можно определить нарушение стехиометрии и размеры ОКР синтезируемой шпинели и, выбрав образцы с минимальным отклонением от стехиометрии и наименьшим ОКР, определить нужные скорость нагрева и время выдержки.

О формировании нанопорошков также позволяет судить величина УПП. Методом БЭТ было определено оптимальное время выдержки, при котором синтезируемые порошки обладают самым высоким значением УПП.

Формирование наноразмерных материалов сопровождается процессами, направленными на уменьшение поверхностной энергии системы. Это способствует образованию агломератов нанопорошка, препятствующих его равномерному спеканию, что приводит к дефектности изделий. Методом лазерной дифракции определяется распределение частиц по размерам и наличие агломератов для установления режимов ультразвуковой пост-обработки образцов, позволяющих разбивать агломераты и сохранять высокую степень равномерности распределения порошка.

Таким образом, поэтапное исследование состава и структуры материала в процессе синтеза позволяет определить оптимальные параметры процесса синтеза.

Работа выполнена в рамках программы Союзного государства России и Белоруссии "Технология-СГ".

Автор выражает благодарность за оказание помощи в проведении работы ведущему научному сотруднику к.т.н. Бармину А.А., инженерам 1 категории Лаптеву В.Н. и Даньковой Т.Е., ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша».

Список источников:

1. Мамонова Д.В. Синтез и исследование свойств наночастиц сложных оксидов на примере алюмоиттриевого граната и феррита висмута: Дис. к.х.н. // Санкт-Петербургский государственный университет. – С-П. – 2015. – 136 с.

2. Файков, П.П. Синтез и спекаемость порошков в системе MgO-Al_2O_3, полученных золь-гель методом: Дис. к.т.н. // РХТУ им. Д.И. Менделеева. – М. – 2007. – 165 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОБРАБОТКИ ОБРАТНЫМИ МИКРОЭМУЛЬСИЯМИ НА ПОВЕРХНОСТЬ ТИТАНА И ЕГО СПЛАВОВ

Морозова Я.

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

Изготовление медицинских изделий [1-4] из материала с эффектом памяти формы после полировки поверхностей позволяет существенно увеличить коррозионную стойкость и биосовместимость с человеческим организмом.

Полирование – это заключительная операция механической обработки заготовки, выполняемая с целью уменьшения шероховатости поверхности и придания ей зеркального блеска. Данная операция может осуществляться как механическими методами, так химическими и электрохимическими. Химическое полирование - процесс полировки изделий в растворе, где происходит химическое взаимодействие между активным раствором и поверхностью обрабатываемого изделия.

Наноструктурированные жидкие среды можно использовать для усовершенствования способов химической полировки поверхностей. Органические добавки служат для создания вязкого слоя и уменьшают растравливание поверхностей [5].

Микроэмульсия - термодинамически устойчивая дисперсия неполярной органической и водной фаз, стабилизированная раствором поверхностно-активного вещества, с размером домен от единиц до нескольких десятков нанометров. При создании обратной микроэмульсии можно снизить концентрацию полирующего реагента и добиться меньшей шероховатости за счет диффузионных ограничений.

Целью данной работы является подбор и создание обратных микроэмульсий для химической полировки титана и его сплавов с дальнейшим сравнением шероховатости образцов при помощи профилометров.

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

Список литературы:

1. Заболотный В.Т., Белоусов О.К., Палий Н.А., Гончаренко Б.А., Армадерова Е.А., Севостьянов М.А. Материаловедческие аспекты получения, обработки и свойств никелида титана для применения в эндоваскулярной хирургии // Металлы, 2011. №3. С.47-59.
2. Sevostyanov M.A. et al. Biocompatibility of the Ti81Nb13Ta3Zr3 Alloy // Doklady Chemistry. – Pleiades Publishing, 2018. – Т. 482. – №. 1. – С. 204-206.
3. Nasakina E.O. et al. Formation of alpha and beta tantalum at the variation of magnetron sputtering conditions //IOP Conference Series-Materials Science and Engineering. – 2016. – Т. 110. – С. 012042.
4. Севостьянов М.А. и др. Кинетика высвобождения в водных растворах антибиотика линкомицина из биодеградируемых биополимерных мембран медицинского применения на основе хитозана высокой плотности //Успехи современного естествознания. – 2016. – №. 12-2. – С. 286-291.
5. Полякова А.С., Тюлягин П.Е., Мурашова Н.М., Юртов Е.В. Обратные микроэмульсии как функциональный наноматериал для химического полирования металлов // Труды Кольского научного центра РАН. 2019. №1 (3).

ОПТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ И ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК ПО ДАННЫМ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Романова К.А.

Россия, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», ksenuya@mail.ru

Физико-химические свойства оптических функциональных материалов, в которых неорганические наночастицы распределены в полимерной матрице, в значительной степени определяются сочетанием свойств всех компонентов и характером их взаимодействия. При этом применение жидкокристаллических (ЖК) полимеров способно обеспечить не только стабилизацию, но и направленную локализацию и равномерное распределение наночастиц различной формы.

Комбинирование ЖК свойств полимеров с оптическими свойствами полупроводниковых квантовых точек (КТ) является путем к созданию эффективных оптических материалов с варьируемыми спектральными характеристиками. Создание подобных материалов требует тщательного изучения особенностей влияния анизотропного окружения на оптическое поведение КТ, интерпретации экспериментальных зависимостей и выявления особенностей взаимодействия ЖК молекул с поверхностью частиц, что можно осуществить с привлечением теоретических методов моделирования. В данной работе было осуществлено квантово-химическое моделирование взаимодействия ряда ЖК полимеров с поверхностью КТ, имеющих строение по типу «ядро/оболочка» (CdSe/CdS, CdS/ZnS), с привлечением метода теории функционала плотности приближения GGA с использованием обменно-корреляционного функционала PBE с разложением волновых функций по базису плоских волн. В результате расчетов были выявлены отклонения морфологии поверхности частиц от внутренней структуры, а также отличия геометрических параметров в объеме и в поверхностных слоях КТ. Было изучено влияние природы функциональных групп полимеров на величину энергии донорно-акцепторной связи, образуемой с поверхностными атомами КТ. Полученные в результате расчета с привлечением многоконфигурационных квантово-химических методов энергии низших синглетных и триплетных возбужденных состояний полимеров позволили оценить эффективность процессов межмолекулярного переноса энергии с участием рассмотренных полимеров и КТ. Изучена возможность применения рассмотренных ЖК полимеров в роли поверхностных агентов, демонстрирующих сжимающее напряжение при координации на поверхности КТ, что позволит частицам сохранить морфологию поверхности, форму, размер и эффективность излучения. Установлено, что полимеры с нитрильной группой образуют наиболее прочные связи с поверхностью частиц. Подобранные теоретические подходы к изучению взаимодействия полимеров с поверхностью полупроводниковых наночастиц могут быть использованы при теоретической оценке эффективности излучения материалов на их основе. Полученные в результате моделирования данные позволили подобрать компоненты, наиболее подходящие для совместного применения при создании оптических материалов с высокой эффективностью излучения.

Автор выражает благодарность научному консультанту д.х.н., профессору Галяметдинову Ю.Г. Квантово-химические расчеты были проведены с использованием суперкомпьютеров МВС-10П и МВС-100К «Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН» и вычислительных ресурсов системы «Ломоносов» суперкомпьютерного комплекса МГУ имени М.В. Ломоносова [1]. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 18-13-00112 "Научные основы создания высокоорганизованных полифункциональных молекулярных материалов актуальных для оптоэлектроники и биомедицины".

Список литературы:

1. Воеводин Вл., Жуматий С., Соболев С., Антонов А., Брызгалов П., Никитенко Д., Стефанов К., Воеводин Вад. Практика суперкомпьютера «Ломоносов» // Открытые системы. – 2012. – Т. 7. – С. 36–39.

ИССЛЕДОВАНИЯ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОНОКРИСТАЛЛОВ $CsGd(MoO_4)_2$ С ДВОЙНЫМ ДОПИРОВАНИЕМ ИОНАМИ Tb^{3+}- Yb^{3+}

Рядун А.А.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, ryadunalexey@mail.ru

Монокристаллы $CsGd(MoO_4)_2$ оптического качества с двойным допированием ионами тербия (Tb^{3+}) и иттербия (Yb^{3+}) были впервые выращены низкоградиентным методом Чохральского. Оптические свойства предложенных кристаллов исследованы методом фотолюминесценции. Спектры фотолюминесценции кристаллов $CsGd(MoO_4)_2$:Tb^{3+}-Yb^{3+} были записаны в интервале температур 77–340K с использованием спектрофлюориметра Horiba Fluorolog3. Спектры излучения и возбуждения образца монокристалла $CsGd(MoO_4)_2$, легированного ионами Tb^{3+} соответствуют литературным данным. При возбуждении 330нм наблюдаются полосы излучения на 490, 544, 586 и 623нм. Такие полосы относятся к переходам $^5D_4 \rightarrow {}^7F_i$ (i = 3, 4, 5, 6) иона Tb^{3+}. В образцах $CsGd(MoO_4)_2$ с двойным допированием ионами Tb^{3+}-Yb^{3+} при возбуждении 330нм наблюдались полосы излучения, соответствующие переходам Tb^{3+} в видимом диапазоне длин волн, и полосы, соответствующие переходам Yb^{3+} в ближней инфракрасной области. Квантовый выход полосы Yb^{3+}

при возбуждении 330нм при комнатной температуре составляет 34%. Эмиссия Yb^{3+} наблюдается вблизи 1000нм, что соответствует ширине запрещенной зоны кремния. Таким образом, кристаллы $CsGd(MoO_4)_2:Tb^{3+}$-Yb^{3+} можно рассматривать в качестве материала для повышения эффективности преобразования энергии кремниевых солнечных элементов [1].

Фотолюминесцентные свойства исследуемых кристаллов $CsGd(MoO_4)_2:Tb^{3+}$-Yb^{3+} демонстрируют значительную температурную зависимость (рис. 1). Зеленый пик излучения при 545нм, соответствующий переходам $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ для Tb^{3+}, является наиболее интенсивным. Интенсивность этого пика увеличивается с повышением температуры. Соотношение интенсивностей полос фотолюминесценции 976нм и 1020нм иона Yb^{3+}, которые соответствуют переходам от самого низкого штарковского уровня мультиплета $^2F_{5/2}$ к двум уровням $^2F_{7/2}$, имеет температурную зависимость. Спектры излучения Yb^{3+} отнесены к передаче энергии (ET) от Tb^{3+}.

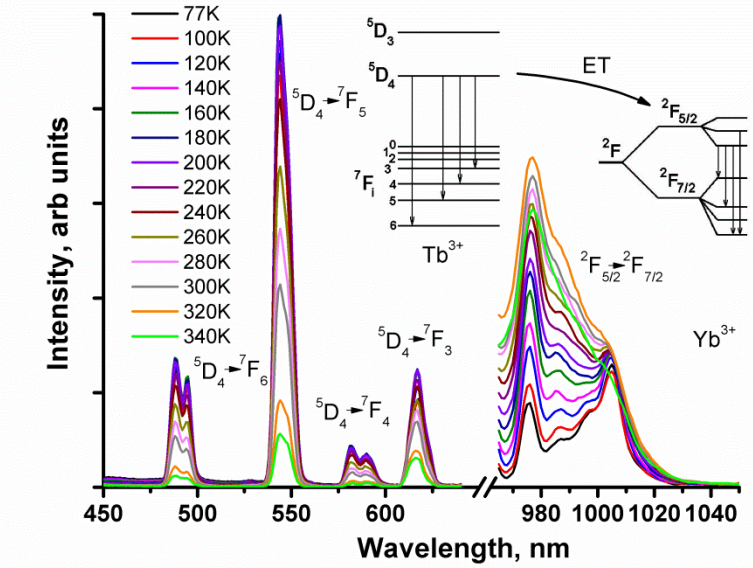


Рис. 1. – Температурная зависимость спектров фотолюминесценции $CsGd(MoO_4)_2:Tb^{3+}$-Yb^{3+} при возбуждении 330 нм.

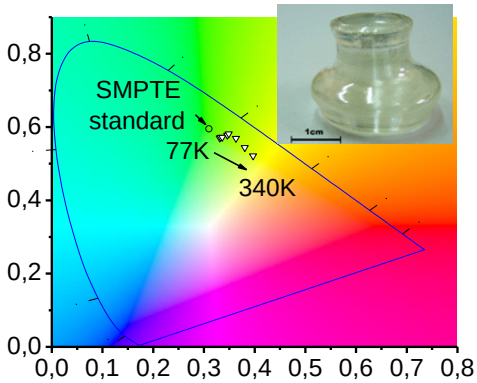


Рис. 2. – Диаграмма цветности CIE 1931 кристалла $CsGd(MoO_4)_2$: Yb^{3+}-Tb^{3+} при возбуждении 330 нм в диапазоне 77-340K.

Для анализа цвета излучения кристаллов $CsGd(MoO_4)_2:Tb^{3+}$-Yb^{3+} были рассчитаны координаты цветности при возбуждении 330нм. Температурная зависимость координат продемонстрирована на диаграмме цветности Commission Internationale de L'Eclairage 1931 в виде треугольников в диапазоне 77-340K (рис. 2). Координаты варьируются от (x = 0,331, y = 0,570) при 77K до (x = 0,397, y = 0,521) при 340K. Стрелка на диаграмме указывает повышение температуры. Такие координаты цветности близки к стандартам SMPTE для зеленого цвета (обозначенного кружком на схеме) в цветном телевидении (0,310; 0,595). Эти результаты позволяют предположить перспективность использования $CsGd(MoO_4)_2:Tb^{3+}$-Yb^{3+} в качестве преобразователя цвета при

освещении дисплеев. Значения цветовой температуры (CCT) варьируются от 5538K при 77K до 4297K при 340K, тогда как CCT для стандарта SMPTE составляет 5897K [2]. Чистота цвета 67% при 77K [3]. Эти значения колориметрических характеристик демонстрируют возможность применения исследуемых кристаллов в качестве твердотельных источников цвета.

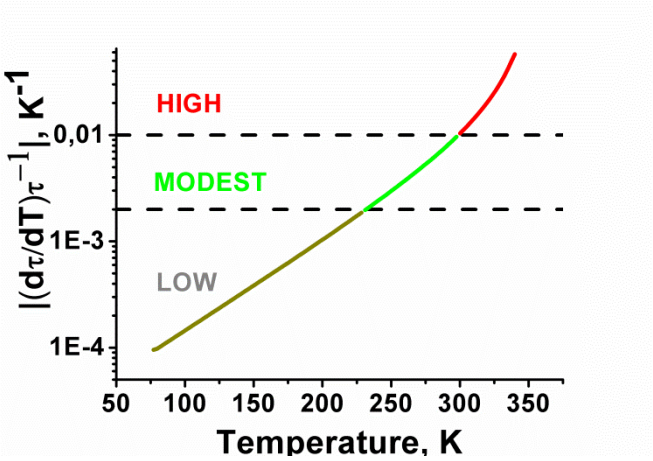


Рис. 3. – Температурная зависимость чувствительности кристалла $CsGd(MoO_4)_2:Yb^{3+}$-Tb^{3+}.

Для кристаллов $CsGd(MoO_4)_2:Tb^{3+}$-Yb^{3+} были получены кривые затухания для уровней энергии $^5D_4$ Tb^{3+} и $^2F_{7/2}$ Yb^{3+} и рассчитаны времена жизни. Время затухания переходов Tb^{3+} значительно изменяются при изменении температуры вблизи температуры окружающей среды. Такое поведение температурной зависимости времени затухания позволяет предполагать перспективность применение этого эффекта для бесконтактной термометрии, основанной на измерении времени жизни люминесценции. Для практического применения важна как хорошая чувствительность (значение производной $\Delta\tau$ / ΔT), так и количество фотонов, испускаемых за время, пропорциональное $1/\tau$ [4,5]. Таким образом, выражение для удельной чувствительности выглядит следующим образом $|(\Delta\tau/\Delta T)\tau^{-1}|$. Для $CsGd(MoO_4)_2:Tb^{3+}$-Yb^{3+} хорошая удельная чувствительность наблюдается в диапазоне температур около 230–340K (рис. 3). Значение чувствительности сравнимо с используемыми в настоящее время материалами и составляет $1 \times 10^{-2}K^{-1}$ при 300K.

Автор благодарит к.т.н. Павлюка А.А. за предоставление образцов.

Список литературы:

1. W. Yinzhen, L. Ning, D. Pingping, D. Juqing, Z. Liaolin, C. Benli, H. Qinyu, Q. Jianrong, Structural and optical properties of Ce^{3+}, Yb^{3+} co-doped YAG films by pulsed laser deposition, Journal of Wuhan University of Technology – Matter. Sci. Ed. 30 4 (2015) 660-664. https://doi.org/10.1007/s11595-015-1207-5

2. J. Schanda, M. Danyi, Correlated Color-Temperature Calculations in the CIE 1976 Chromaticity Diagram, Color Res. Appl. 2 (1977) 161–163. https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/col.5080020403/pdf

3. E.F. Schubert, Light-Emitting Diodes, 2nd Edition, Cambridge University Press, New York, 2006.

A. Ryadun, M. Rakhmanova, V. Grigorieva, Photoluminescence properties of perspective bolometric crystals $Na_2Mo_2O_7$ and $Na_2W_2O_7$ grown by low thermal gradient Czochralski technique, Optical material, 99 (2020) 109537-109542. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109537

4. Y.A. Borovlev, N.V. Ivannikova, V.N. Shlegel, Y.V. Vasiliev, V.A. Gusev Progress in growth of large sized BGO crystals by the low-thermal-gradient Czochralski technique J. Cryst. Growth 229 1-4 (2001) 305-311. https://doi.org/10.1016/S0022-0248(01)01162-9

ВЛИЯНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИИ НА ПРОЦЕСС НАКОПЛЕНИЯ МИКРОПОВРЕЖДЕНИЙ В ОБРАЗЦАХ ИЗ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА Д16ЧАТВ

Синев И.О.

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

Кинетика накопления повреждений (или множественного разрушения) определяет работоспособность материала элементов конструкций на ранней стадии нагружения, до

формирования макротрещины. На этой стадии зарождение и рост поврежденности (определяющейся наличием пор, микротрещин и других дефектов) существенно зависит от структуры материала и его прочностных характеристик. Целью данной работы является изучение влияния эксплуатации алюминиевого сплава Д16ЧАТВ на процесс образования и накопления микротрещин при статическом нагружении.

В качестве исследуемого материала был выбран алюминиевый сплав Д16ЧАТВ, применяемый в авиационной промышленности для изготовления листов обшивки самолетов, в двух состояниях: в исходном и после эксплуатации. Образцы после эксплуатации были получены из материала обшивки крыла и фюзеляжа самолетов, имеющих срок службы 28 лет. В работе [1] представлены результаты экспериментальных исследований механических характеристик материала после эксплуатации, включающих усталостные свойства, циклическую трещиностойкость и остаточную прочность материалов. Плоские образцы размерами 175×30×1,13 мм были испытаны в режиме статического растяжения с остановками со скоростью деформации 1 мм/мин на сервогидравлической установке «BISS» Nano.

В результате испытаний на растяжение были оценены стандартные механические свойства, а в процессе остановок на полированной поверхности образцов были получены картины поврежденности с применением оптического микроскопа. Обработка полученных картин позволила оценить относительною площадь микротрещин (S^*), равную отношению площади трещин к площади кадра, а также среднюю длину (L_{cp}) и плотность (n) микротрещин на разных стадиях нагружения, после чего был рассчитан модифицированный для плоской поверхности k-параметр, вычисляемый по соотношению: $k = 1 / (L_{cp} \cdot \sqrt{n})$ [2,3]. Результаты исследования деформационных зависимостей этих характеристик, выполненные для образцов из сталей 20, 45 и 12Х18Н10Т представлены в работе [4].

Количество микротрещин, используемых для оценки суммарной поврежденности и концентрационного критерия, составляло не менее 150, размер измеряемых длин микротрещин – от 5 мкм. Пример полученных картин микротрещин представлен на рисунке 1. Деформационные зависимость параметров поврежденности k и S^* представлены на рисунке 2.

Кривые изменения параметров поврежденности в функции относительной деформации, представленные на рисунке 2, имеют нелинейный характер изменения, на основании чего были выделены 4 стадии разрушения исследуемых образцов. Стадия I соответствует упругому участку кривой нагружения. Образование микротрещин происходит на стадии деформационного упрочнения (II). Переход от стадии II к стадии III характеризуется снижением скорости роста исследуемых параметров. На стадии III происходит выход на плато кривых, построенных для исходного материала. Кривые, полученные для материала после эксплуатации, выходят на плато при переходе к стадии IV. Резкий рост параметра S^* и снижение k-параметра происходит непосредственно перед разрушением исследуемых образцов.

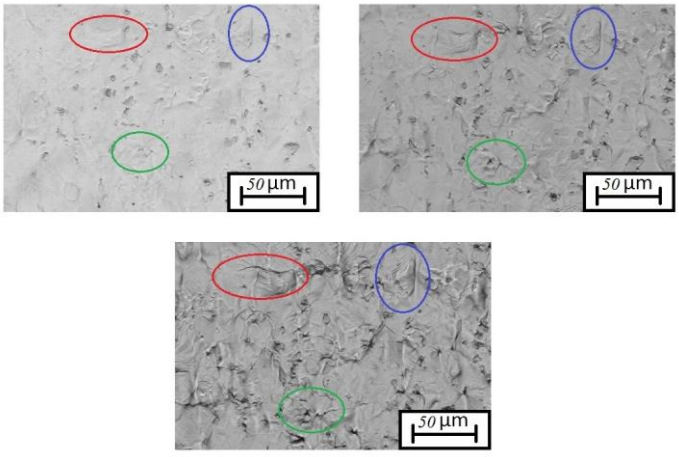


Рис. 1. – Картины микротрещин, полученные в одной и той же области поверхности образца при разных значения относительной деформации ε^* (0,53, 0,77 и 1,00)

Важно отметить, что выделенные стадии поврежденности (I, II, III, IV) соответствуют стадиям, выявленным при анализе деформационных зависимостей физических характеристик

неразрушающего контроля, поврежденности и параметров акустической эмиссии при испытании стальных образцов [5].

Из рисунка 2 также прослеживается влияние эксплуатации на деформационные кривые исследуемых параметров, что отражается в уменьшении абсолютных значений S^* и более резком снижении k-параметра по сравнению кривой, построенной для исходного материала. Данный факт, вероятно, обусловлен упрочнением исследуемого алюминиевого сплава в процессе эксплуатации.

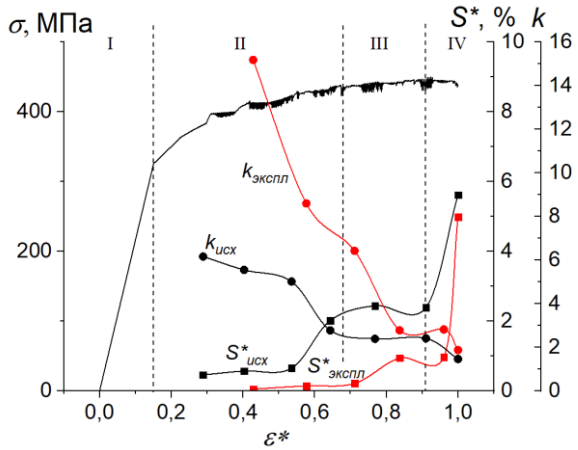


Рис. 2. – Кривая нагружения, деформационные зависимости параметров поврежденности, определенных для образцов из исходного материала ($k_{исх}$ и $S^*_{исх}$) и для материала после эксплуатации ($k_{экспл}$ и $S^*_{экспл}$)

Таким образом, в работе было проведено исследование механических свойств алюминиевого сплава Д16ЧАТВ в двух его состояниях (исходном и после эксплуатации), изучен процесс образования и развития микротрещин при статическом растяжении исследуемых образцов, выделена стадийность развития поврежденности, коррелирующая с результатами оценки стадийности разрушения стальных образцов. Установлено, что поврежденность образцов из сплава Д16ЧАТВ после эксплуатации ниже по сравнению с исходным состоянием.

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

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

Список литературы:

1. Нестеренко Г.И. и др. Влияние длительной эксплуатации самолетов на свойства материалов их конструкций // Проблемы машиностроения и надежности машин. – 2006. – № 4. – С. 41–50.
2. Zurkov S.N., Kuksenko V.S. Formation of submicroscopic cracks in polymers under load // Sov. Phys. Solid State. – 1969. – Vol. 11, № 238. – P. 238.
3. Botvina L.R., Soldatenkov A.P. On the concentration criterion of fracture // Metallofiz. i Noveishie Tekhnologii. – 2017. – Vol. 39, № 4. – P. 477–490.
4. Ботвина Л.Р., Болотников А.И., Синев И.О. Иерархия микротрещин при циклическом и статическом нагружении // Физическая мезомеханика. – 2019. – Т. 22, № 6. – С. 24–36.
5. Botvina L.R., Tyutin M.R. New acoustic parameter characterizing loading history effects // Eng. Fract. Mech. Elsevier Ltd, – 2019. – Vol. 210. – P. 358–366.

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФОРМАЦИОННЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ХРУПКИХ ТРЕЩИН В СТАЛИ 09Г2С

Судьин В.В.

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

Процесс роста и образования трещин транскристаллитного скола в кристаллах ОЦК металлов зачастую рассматривается в рамках теории Гриффитса и не предполагает значительной

пластической деформации [1]. При этом, переход трещины через границу зерна в поликристалле создаёт условия для пластической деформации.

Объединение микротрещин скола в соседних зернах при разделении поверхностей разрушения является существенным фактором, определяющим работу роста хрупкой макротрещины [2]. Энергия, затрачиваемая при переходе трещины от зерна к зерну при этом, также зависит от углов разориентации зерен на границе путём наклона и вращения решеток [3] [4]. Разориентация решеток путём вращения, при этом, приводит к большим затратам энергии на преодоление границы [5]. Описан переход трещины из зерна в зерно путём образования микроступенек на границе, которые объединяются с образованием речного узора. Разрыв перемычек между трещинами скола, распространяющимися в параллельных плоскостях, формирующий речной узор, также должен приводить к образованию областей пластической деформации [6].

Помимо описанных выше механизмов перехода, также наблюдается образование протяженных участков пластической деформации, затрагивающих области перехода между несколькими фасетками [7]. Деформация в таких областях должна быть существенно выше, чем при переходе путём образования микроступенек скола.

Поскольку образование областей пластической деформации при росте хрупкой трещины необходимо для обеспечения раскрытия, требуемого для её роста, то во многом сопротивляемость хрупкому разрушению должна определяться затратами энергии на образование этих областей.

Анализ строения и условий возникновения зон пластической деформации под областями хрупкого разрушения образцов, испытываемых на ударный изгиб важен для понимания влияния микроструктуры материала на его сопротивляемость росту хрупкой трещины при динамических нагрузках. В соответствии с этим, целью работы было исследование микромеханизма распространения трещин транскристаллитного скола в низколегированных малоуглеродистых сталях для установления микроструктурных и температурных зависимостей сопротивляемости их распространению.

Методом дифракции отраженных электронов исследованы сечения хрупких транскристаллитных трещин в образцах стали 09Г2С. Показано, что распространение трещины происходит путём объединения микротрещин скола, возникающих последовательно в соседних зернах. При этом, между такими микротрещинами остаются перемычки неразрушенного металла. Распространение трещины без разрыва перемычек возможно на глубину порядка 200 мкм.

Путём исследования методом просвечивающей Кикучи-дифракции было установлено, что рост трещины скола в пределах одной плоскости не сопровождается регистрируемой пластической деформацией (рисунок 1), но такая деформация возникает при отклонении трещины скола от прямой траектории.

Показано что при росте хрупкой трещины наблюдаются три источника пластической деформации. Наименьший по интенсивности источник – разрыв перемычек, образующихся при переходе трещины в пределах одного зерна между параллельными плоскостями распространения. При этом, деформация локализуется в области соединяющей микротрещины, не выходя за её пределы. На поверхности разрушения такой механизм роста оставляет характерный речной узор. Более интенсивным источником деформации при росте хрупкой трещины является разрыв перемычек, образующихся при переходе трещины из одного зерна в соседнее. Несовпадение плоскостей скола при этом влечёт за собой пластическую деформацию областей, лежащих между поверхностями трещины в соседних зернах. Степень деформации при разрыве такого сочленения зависит от углов разориентации решеток путём наклона и вращения в соседних зернах. Сильнейшим источником пластической деформации является разрыв перемычек между микротрещинами, образующимися последовательно в зернах, не граничащих друг с другом. Такая картина разрушения наблюдается при ветвлении хрупкой трещины, когда её вершина встречает на своём пути деталь микроструктуры имеющую высокую сопротивляемость сколу, происходит скол более хрупких участков в поле напряжений остановившейся трещины (рисунок 2).

Измерение температурной зависимости степени пластической деформации под поверхностью хрупкого излома показало, что в диапазоне температур от -196 до +20 °С степень деформации увеличивается. Данное наблюдение позволяет сделать вывод о том, что соответствующее увеличение сопротивляемости металла росту хрупкой трещины связано с особенностями пластической деформации сочленений хрупких фасеток, необходимой для продвижения фронта трещины скола.

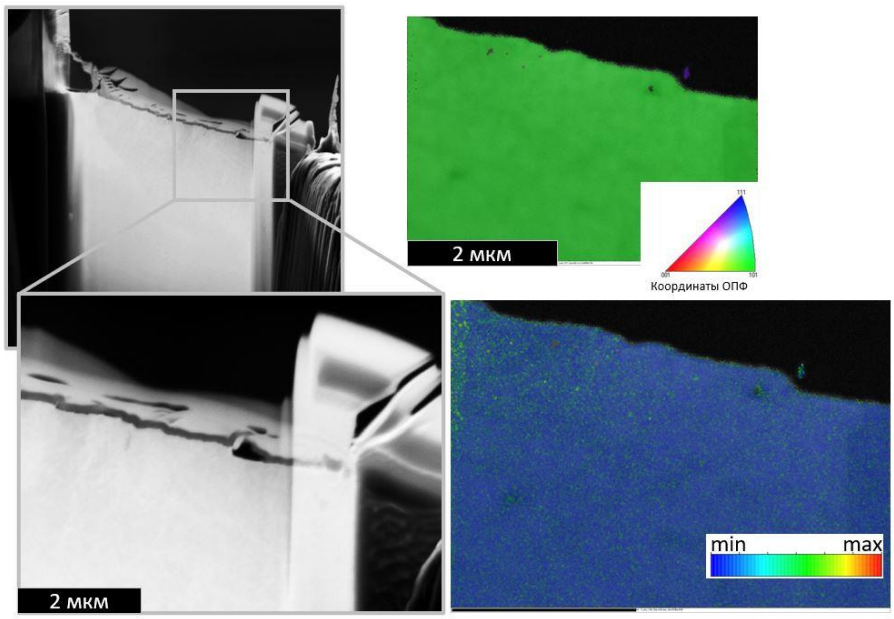


Рис. 1. Сечение фасетки скола и его ориентационные карты в координатах обратных полюсных фигур и локальных ядерных разориентаций.

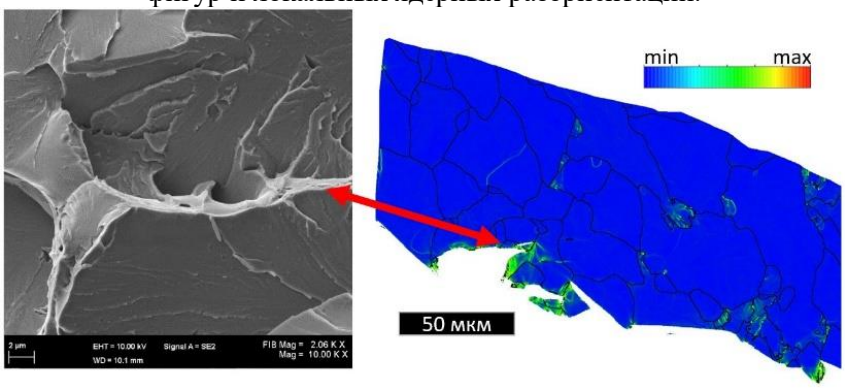


Рис. 2. Сочленение фасеток скола и сечение такого сочленения на карте локальных ядерных разориентаций, с выраженными областями пластической деформации.

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

Список литературы:

1 - McMahon Jr C. J. Micromechanisms of cleavage fracture in polycrystalline iron. – *MIT Cambridge, 1964.*

2 – Qiao Y., Argon A. S. Cleavage crack-growth-resistance of grain boundaries in polycrystalline Fe–2% Si alloy: experiments and modeling //*Mechanics of materials. – 2003. – Т. 35. – №. 1-2. – С. 129-154.*

3 - Qiao Y., Argon A. S. Cleavage cracking resistance of high angle grain boundaries in Fe–3% Si alloy //*Mechanics of materials. – 2003. – Т. 35. – №. 3-6. – С. 313-331.*

4 - Pineau A. Crossing grain boundaries in metals by slip bands, cleavage and fatigue cracks //*Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. – 2015. – Т. 373. – №. 2038. – С. 20140131.*

5 – Qiao Y. Modeling of resistance curve of high-angle grain boundary in Fe–3 wt.% Si alloy //*Materials Science and Engineering: A. – 2003. – Т. 361. – №. 1-2. – С. 350-357.*

6 – Liu S., Liu D., Liu S. Transgranular fracture in low temperature brittle fracture of high nitrogen austenitic steel //*Journal of materials science. – 2007. – Т. 42. – №. 17. – С. 7514-7519.*

7 – Haušild P. et al. The influence of ductile tearing on fracture energy in the ductile-to-brittle transition temperature range //*Materials Science and Engineering: A. – 2002. – Т. 335. – №. 1-2. – С. 164-174.*

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ИКОСАЭДРИЧЕСКИХ КВАЗИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ СПЛАВА Al–Cu–Fe ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Сыроватко Ю.В.

Украина, Днепропетровский филиал государственного учреждения «Институт охраны почв Украины», yu.syrovatko@gmail.com

Уникальная структура квазикристаллических сплавов определяет их необычные физико-химические свойства. Квазикристаллы имеют низкий коэффициент трения и поверхностного натяжения, высокие твердость, износостойкость и коррозионную стойкость. Благодаря этим свойствам квазикристаллы практически используют в виде пленок, покрытий и составляющих композиционных материалов. Важной характеристикой фаз, отражающей их стабильность к температурному действию расплавленной связки, является теплоемкость. При получении композиционных материалов квазикристаллические фазы сплавов-наполнителей растворяются в расплавленной металлической связке с меньшей скоростью, чем кристаллические фазы. Теплоемкость кристаллических фаз при высоких температурах остается постоянной и подчиняется закону Дюлонга-Пти, тогда как квазикристаллические фазы в области высоких температур имеют так называемую избыточную теплоемкость [1]. Для объяснения этого явления в данной работе рассмотрено модельное представление теплоемкости икосаэдрических квазикристаллических фаз.

Квазикристаллический сплав Al–Cu–Fe имеет кристаллическую фазу и икосаэдрическую квазикристаллическую фазу $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$. Рассмотрим теплоемкость кристаллической фазы. Согласно [2] свободная энергия тела $F = \frac{VT}{2\pi^2 u^3}\int_0^\infty \omega^2 \ln\left(1-e^{-\frac{\hbar\omega}{T}}\right)d\omega$, (1)

где V – объем тела, T – температура, u – групповая скорость, $\hbar$ – постоянная Планка. Поскольку структура кристаллической фазы изотропна, в (1) рассматривается только одно направление поляризации. Дисперсионный закон имеет линейную зависимость: $\omega = uk$, (2)

где k – волновой вектор. Используя формализм Дебая [2] заменим верхнюю границу интегрирования в (1) на $y = \frac{\hbar\omega_D}{T}$, где ω_D – частота Дебая, и подставляем (2) в (1), после чего получаем:

$$F = \frac{VT^3}{2\pi^2 u^3 \hbar^3}\int_0^y \ln\left(1-\exp(-x)\right)x^2 dx, \quad (3)$$

где $x = \frac{\hbar uk}{T}$. Далее проинтегрируем по частям и разложим функцию exp(-x) до второго члена. После интегрирования [3] получим $F = \frac{Vk_D^3}{2\pi^2 3}\left(T\ln(\hbar uk) - T\ln T - \frac{T}{3}\right)$, (4)

где k_D – волновой вектор Дебая. Далее получим энтропию и внутреннюю энергию согласно [2] $S = -\frac{\partial F}{\partial T}$, $E = F + TS$. Теплоемкость $C = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{Vk_D^3}{2\pi^2 3}$. (5)

Из выражения (5) видно, что теплоемкость кристаллической фазы равна сфере Дебая $3R = \frac{Vk_D^3}{2\pi^2 3}$. Это соответствует тому, что при высоких температурах теплоемкость кристаллической фазы равна 3R, т.е. выполняется закон Дюлонга-Пти.

Структура квазикристаллической икосаэдрической фазы имеет кристаллическое строение во всех направлениях. Поэтому дисперсионный закон будет иметь квадратичную зависимость как в плоскости *xy*, так и в направлении оси *z*. Для квазикристаллического строения фазы дисперсионный закон представляется квадратичной зависимостью [3]. Суммарная частота звуковых волн будет согласно [2] выражаться как $\omega^2 = u^2 k_z^4 + \gamma^2 \chi^4$, (6)

где γ – групповая скорость в плоскости, $\chi^2 = k_x^2 + k_y^2$. Свободная энергия для икосаэдрической фазы определяется выражением [2]

$$F = \frac{8VT}{3(2\pi)^3} \int_0^{\hbar u k_{\max}^2/T} dk_z \int_0^{\hbar\gamma\chi_{\max}^2/T} \ln\left(1-\exp\left(-\frac{\hbar}{T}\sqrt{u^2k_z^4+\gamma^2\chi^4}\right)\right)2\pi\chi d\chi .$$

(7)

Проинтегрировав по dχ [3] во внутреннем интеграле, получим

$$F = \frac{VT^2}{3\pi^2\gamma\hbar}\int_0^y \left(x\ln x - 6\ln\left(1+\frac{x}{2}\right)\right)dk , \qquad (8)$$

где $x = \frac{\hbar}{T}\sqrt{u^2k_z^4+b}$, де $b = \gamma^2\chi_{\max}^4$ – параметр, $y = \frac{\hbar}{T}\sqrt{u^2k_{z\max}^4+b}$ – граница интегрирования.

После разложения функции $\ln\left(1+\frac{x}{2}\right)$ до шестого члена и интегрирования [3], свободная энергия будет иметь вид:

$$F = \frac{VLk}{6\pi^2\gamma}\left(T\ln\hbar L - T\ln T - 4T + \frac{3}{4}\hbar L - \frac{1}{12}\frac{(\hbar L)^2}{T} + \frac{3}{128}\frac{(\hbar L)^3}{T^2} - \frac{3}{400}\frac{(\hbar L)^4}{T^3} + \frac{1}{384}\frac{(\hbar L)^5}{T^4}\right) \quad (9)$$

где $L = \sqrt{u^2k_{z\max}^4+\gamma^2\chi_{\max}^4}$. После расчета энтропии и внутренней энергии, получим для теплоемкости икосаэдрической фазы $C = \frac{\partial E}{\partial T} = 3R\left[1+\frac{1}{6}\frac{\theta^2}{T^2} - \frac{9}{64}\frac{\theta^3}{T^3} + \frac{9}{100}\frac{\theta^4}{T^4} - \frac{5}{96}\frac{\theta^5}{T^5}\right]$,

(10)

где выражение $\hbar L = \hbar\sqrt{u^2k_{z\max}^4+\gamma^2\chi_{\max}^4}$ по смыслу подобно температуре Дебая θ. Множитель $\frac{VLk}{6\pi^2\gamma}$ является по смыслу подобным сфере Дебая 3*R* [3]. Из выражения (10) видно, что теплоемкость квазикристаллической икосаэдрической фазы будет превышать уровень Дюлонга-Пти при высоких температурах в отличие от кристаллической фазы. Этот результат подтверждают исследования явления избыточной теплоемкости квазикристаллических фаз при высоких температурах в работе [1]. Температура Дебая согласно [3] для икосаэдрической фазы $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ сплава Al–Cu–Fe составляет 510 К. Температурная зависимость данной фазы приведена на рис. 1. Из рисунка видно, что теплоемкость квазикристаллической фазы превышает уровень 3R и при температуре 500 К имеет максимум 26,5 Дж/моль·К. Следовательно, квазикристаллические фазы имеют большую стойкость к температурному воздействию, чем кристаллические. Поэтому использование икосаэдрических квазикристаллов в качестве сплавов-наполнителей при изготовлении композиционных материалов является перспективным.

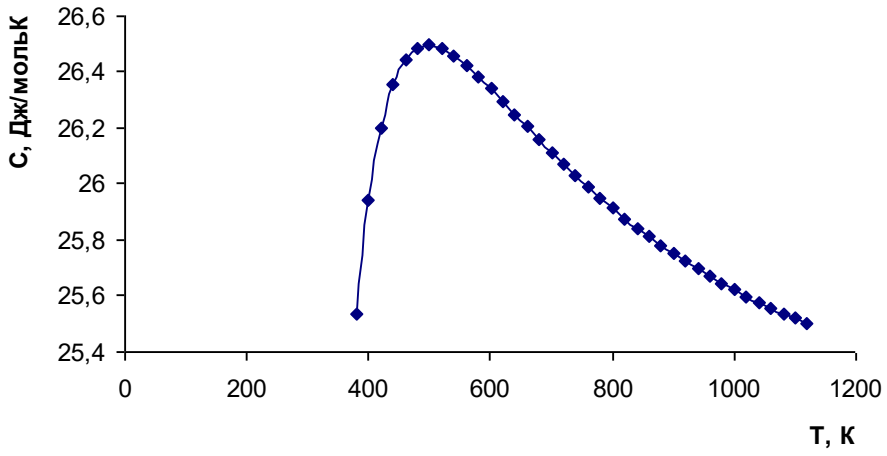


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости квазикристаллической икосаэдрической фазы $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$

Список литературы:
1. Прекул А.Ф., Казанцев В.А., Щеголихина Н.И., Гуляева Р.И., Edagawa K. Высокотеипературная теплоемкость квазикристалла $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ // Физика твердого тела. – 2008. – Т. 50. – Вып. 11. – С. 1933 – 1935.
2. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М.: Наука. 1976. 583 с.
3. Syrovatko Yu. V., Levkovich O.O. Heat Capacity of Decagonal and Icosahedral Quasicrystalline Phases at High Temperatures // Physics and Chemistry of Solid State. – 2020. – V. 21. – No. 2. – P. 260 – 265.
4. Великов Ю.Х., Черников М.А. Квазикристаллы // Успехи физических наук. – 2010. – Т. 180. – №6. – С. 561 – 586.

ОПТИЧЕСКАЯ ДИФРАКЦИОННАЯ МЕТОДИКА КОНТРОЛЯ ТВЕРДОФАЗНОЙ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИМПЛАНТИРОВАННОГО КРЕМНИЯ

Фаррахов Б.Ф.
Россия, Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского ФИЦ Казанский научный центр РАН, bulat_f@mail.ru

При исследовании процессов рекристаллизации поверхности имплантированного кремния во время импульсного светового отжига (ИСО) нами была разработана оригинальная методика, основанная на регистрации динамики дифракции Фраунгофера от специальных периодических структур, сформированных на поверхности изучаемых образцов [1]. При этом регистрировались изменения дифракционной эффективности решетки, вызванные структурно-фазовыми превращениями в процессе ИСО.

Очевидно, что для целенаправленного управления режимами ИСО и получения полной информации о структурных изменениях необходимо иметь бесконтактный метод контроля импульсного нагрева вещества. Применение таких методов измерения температуры как пирометрия, рамановское рассеяние света, дифракция электронов на кристаллической решетке в данном случае ограничиваются их применимостью только к объектам с кристаллической структурой или затруднениями выделения полезного сигнала.

Чувствительным методом оптической термометрии твердых тел является лазерная интерферометрия [2]. Но метод, основанный на дифракции Фраунгофера, применим в более широком интервале температур.

С целью развития дифракционного метода измерения температуры [3] применительно к исследованию динамики нагрева твердого тела при импульсных световых обработках нами была модифицирована установка УОЛ.П-1 для проведения ИСО и проведены экспериментальные исследования на образцах кремния в широком диапазоне температур, включая температуру плавления 1412 ºС.

В качестве образцов использовались пластины монокристаллического кремния КДБ-1 с кристаллографической ориентацией поверхности (111) толщиной 400 мкм. На поверхности образцов методом ионной имплантации и фотолитографии формировалась пара смежных дифракционных решеток: амплитудная и фазовая решетки с периодами 50 мкм и 4 мкм, соответственно. Имплантация проводилась ионами P^+ энергией 40 кэВ и дозами от 6.3×10^{14} $см^{-2}$ до 1.9×10^{16} $см^{-2}$. Формирование на одном образце амплитудной и фазовой решеток позволяет исследовать структурно-фазовые переходы в имплантированном полупроводнике одновременно с измерением их температуры. Фазовая решетка является датчиком температуры образца, а по амплитудной решетке отслеживаются структурно-фазовые переходы.

Амплитудная решетка представляет собой периодическую структуру, состоящую из ячеек аморфного имплантированного кремния разделенных монокристаллическим кремнием. Данная структура из-за различия в коэффициентах отражения между аморфным R_a=0.45 и монокристаллическим $R_{кр}$=0.37 кремнием является амплитудной дифракционной решеткой для зондирующего луча He-Ne лазера (λ=0.6328 мкм). Дифракционная эффективность данной решетки зависит от разности коэффициентов отражения аморфных и кристаллических участков. В процессе ИСО коэффициент отражения аморфных участков R_a значительно изменяется по отношению к $R_{кр}$ из-за твердофазной рекристаллизации этих участков. Благодаря чему изменяются интенсивности всех дифракционных максимумов. Регистрация изменения интенсивности, какого либо дифракционного максимума позволяет контролировать процесс твердофазной рекристаллизации. Но целесообразно регистрировать изменение интенсивности дифракционного максимума первого порядка.

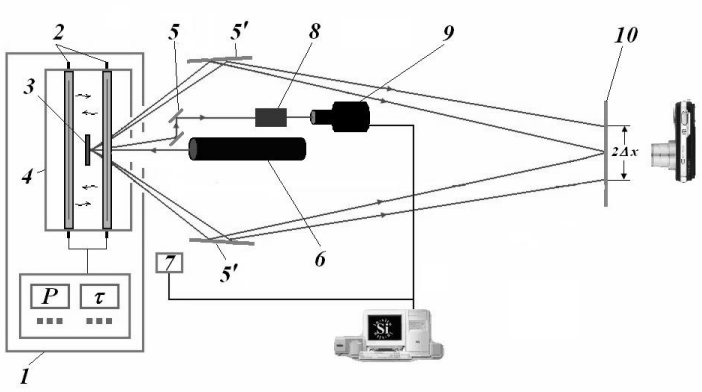


Рис. 1. Схема экспериментальной установки лазерной диагностики твердых тел при импульсном световом облучении.1– УОЛ.П-1; 2– ксеноновые лампы вспышки; 3– образец;4– реакционная камера; 5, 5'–отражательные зеркала; 6– He-Ne лазер ЛГН-111 (λ=0.6328 мкм); 7– фотодиод ФД-7; 8– светофильтры;9– ФЭУ-84; 10– экран из матового стекла.

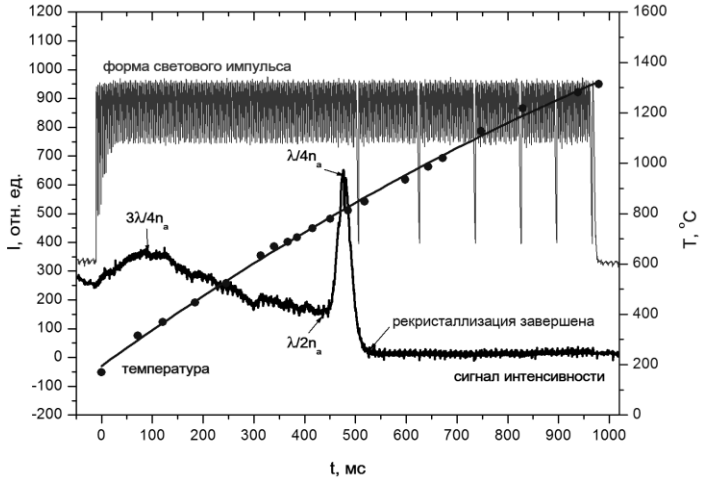


Рис. 2. Сигнал изменения интенсивности первого максимума дифракции от амплитудной решетки (а), во время световой импульсной обработки образца импульсом света плотностью мощности 250 Вт/см^2 и длительностью 970 мс; форма светового импульса (б).

Сигнал изменения дифракционной эффективности амплитудной решетки и температуры во время световой импульсной обработки образца представлен на рис. 2.

По мере нагрева образца во время ИСО в сигнале наблюдаются ярко выраженные пики. Они характеризуют положение залегания границы раздела имплантированного и кристаллического кремния от поверхности. Момент достижения сигнала до минимального значения (t=520 мс, T= 900°C) свидетельствует о завершении процесса твердофазной рекристаллизации имплантированных участков (Рис. 2).

Выражаю благодарность Фаттахову Я.В. и Галяутдинову М.Ф. за помощь в реализации данной работы.

Список литературы:

1. Фаттахов Я.В., Галяутдинов М.В., Львова Т.Н., Хайбуллин И.Б.// Оптика и спектроскопия. 2000. Т. 89. № 1. С. 182.
2. Магунов А.Н. Лазерная термометрия твердых тел.М.: Физматлит, 2001. 224 с.
3. Галяутдинов М.Ф., Фаррахов Б.Ф., Фаттахов Я.В., Захаров М.В.// Оптика и спектроскопия. 2009. Т. 107, № 4. С. 708.

СЕКЦИЯ 3 «Функциональные керамические и композиционные наноматериалы»

HIGH EFFECTIVE AND STABLE CATALYSTS BASED ON CuO-CeO_2 SYSTEM TOWARD OXIDATION OF CARBON MONOXIDE

Cam T.S.

Russia, Saint-Petersburg State Institute of Technology (Technical University), camthanhson1108@gmail.com

Colorless, odorless, and tasteless carbon monoxide (CO) is everywhere. This gas is an intermediate product in combustion oxidation of fuels and biomass: $2C + O_2 \rightarrow 2CO$, $2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$; when O_2 is insufficient, CO is produced. Recently, CO emissions from transportation sources are significant. The atmospheric residence time of CO is about 1 to 4 months. Approximately 40% of global CO comes from natural sources such as volcanic eruptions, degradation of vegetation and animals, forest fires, etc. Human activities such as fossil fuel consumption, tobacco smoke, garbage disposal, and charcoal fires give to the remaining 60% of global CO. As we have known that CO is quite dangerous to animals that use hemoglobin as an oxygen carrier since inhalation of excessive amounts of CO can lead to hypoxia or damage to the nervous system and possibly death. Thus, there have been many efforts used to reduce CO emissions. One of the best ways to achieve CO elimination is to design catalysts, which enable the oxidation reaction to form carbon dioxide (CO_2). In this work, a series of nanocatalyst consisting of CuO-CeO_2 composites were prepared by the combustion solution synthesis (SCS) method, the synthesized catalysts were characterized using various physicochemical analytical methods such as EDXA, PXRD, and SEM. In particular, the effect of Cu-loading in the samples on the catalytic oxidation of CO was also investigated.

In this study, five catalysts were synthesized according to the following redox reactions, the fuel used was urea with the U/N ratio of 0.2 (Urea/Nitrates):

$$14CH_4N_2O + 6Ce(NO_3)_3 = 28H_2O\uparrow + 23N_2\uparrow + 14CO_2\uparrow + 6CeO_2 \quad (1)$$

$$9CH_4N_2O + 2Ce(NO_3)_3 + 2Cu(NO_3)_2 = 16H_2O\uparrow + 13N_2\uparrow + 8CO_2\uparrow + 2(CuO/CeO_2) \quad (2)$$

The reaction (1) used to obtain pure ceria (CeO_2) – $0CuO/CeO_2$ catalyst, which means there is 0% of Cu-loading (atomic percent, at%) and by using the reaction (2) the catalysts $2.5CuO/CeO_2$, $5.0CuO/CeO_2$, $7.5CuO/CeO_2$, $10CuO/CeO_2$ were obtained. The synthesis was conducted as follows: firstly, the fuel was dissolved in the minimum volume of distilled water; next, cerium(III)-98.0% and copper(II)-99.0% nitrates were added to this solution; then, the solution was stirred until all components were completely dissolved; after that, the resulting solution was placed inside a stainless steel beaker, which was heated on a hot plate in air and maintained until complete evaporation of water from the solution; finally, the reaction mixture foamed, ignited, and burned to form a friable powder. During the catalyst preparation experiment, it should be noted that SCS was performed in a self-propagating combustion mode. The combustion products were calcined at 500°C for 2 hours (heating rate of 5°C/min) in the air atmosphere to remove the residual carbon and to achieve stable catalysts.

Table 1. Element analysis results by EDXA

Sample	**Atomic% of Cu**	
	Theoretical	*Practical*
1	0.0	0.0
2	2.50	2.42
3	5.0	4.84
4	7.50	7.29
5	10.0	9.73

The results analyzed by the EDXA method (**Table 1**) show the at% of Cu in the obtained samples match with the theoretical calculation (the deviation is in the range of 0.08-0.27 at%). Thus, it can be said that the desired Cu/Ce ratio is quite easy to get by the SCS method.

Fig. 1 shows SEM micrographs with a resolution of 2 μm for all catalysts, confirming a uniform morphology of the nanoparticles in composites. The particles in the catalysts appeared as sponges and gradually increased in size with the increasing ratio at% of Cu.

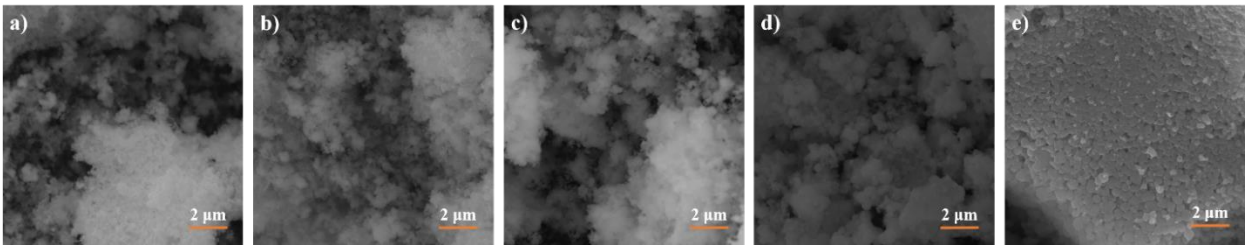


Fig. 1. Micrographs of CuO/CeO_2 catalysts with at% of Cu: (a) – 0.0, (b) – 2.5, (c) – 5.0, (d) – 7.5, (e) – 10.0.

The results from PXRD patterns were compared with the Powder Diffraction Database data (JCPDS) for the cerium(IV) oxide, showing that all samples have obvious diffraction peaks that belong to the crystalline CeO_2 with a cubic fluorite-type structure and the peaks do not vary much between samples (**Fig. 2a**). The copper(II) oxide peaks were absent, indicating that it existed as an amorphous form in composites.

The average crystallite size of CeO_2 (D_{CeO_2}) was calculated using the Scherrer equation. The D_{CeO_2} (nm) was exhibited in **Fig 2b**, showing that when the at%Cu is increased from 0.0 to 10%, the crystallite size of ceria decreases (10.08 → 8.25 nm) but not significantly, however, this decrease is understandable because the presence of CuO phase partially hinders the gathering of CeO_2 crystals.

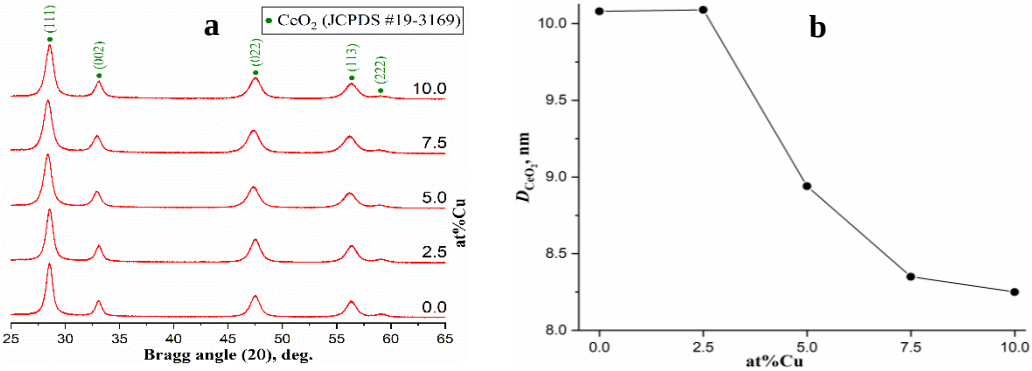


Fig. 2. PXRD patterns of CuO/CeO_2 nanocomposites synthesized at different at%Cu ratio **(a)**; Average crystallite size of CeO_2 **(b)**.

It can be observed in **Fig. 3** that the catalytic activity for low-temperature CO oxidation of the composites in the presence of the CuO-phase is more active than that of pure ceria. The conversion temperature of 50% CO (t_{50}) is about 140, 315°C, which is achieved on the catalysts $10CuO/CeO_2$ and $0CuO/CeO_2$, respectively. The samples with the Cu-loading of 5.0, 7.5, and 10.0 at% oxidized CO in a relatively similar state, however, the case of 10%Cu turned out to be the best one for low-temperature CO oxidation, which is possibly due to its smallest crystallite size in the composite. We know that catalytic activity can be influenced by many factors; these parameters will be considered in the next study.

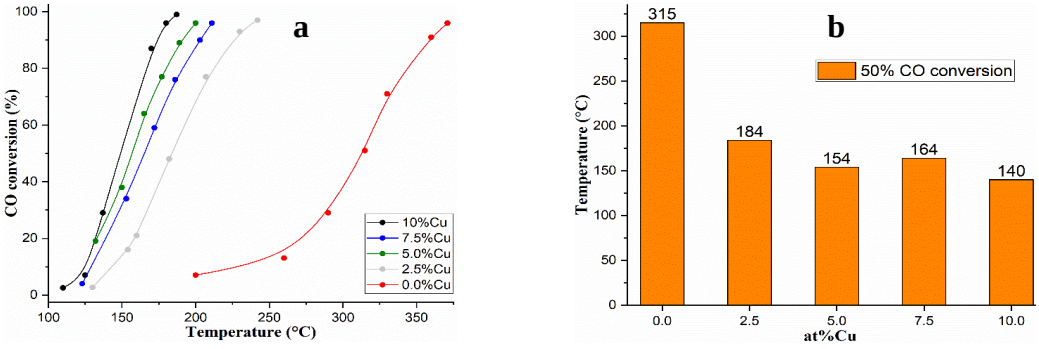


Fig. 3. Results of measuring catalytic CO oxidation: **(a)** temperature dependence of CO conversion; **(b)** The conversion temperature of 50% CO (t_{50}).

Acknowledgments: The author would like to thank the supervisor, Ph.D. Popkov Vadim Igorevich, for active assistance in the discussion and processing of the results of this study.

The reported study was funded by RFBR according to the research project № 20-33-90288, title "Каталитические материалы на основе нанокомпозита CeO_2-CuO для низкотемпературного окисления CO: синтез, структура и функциональные свойства".

Abbreviated letters: EDXA (Energy Dispersive X-ray Analysis); PXRD (Powder X-ray Diffraction); SEM (Scanning Electron Microscopy).

КИСЛОРОДОПРОНИЦАЕМЫЕ РАСПЛАВНО-ОКСИДНЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ $Bi_2Mn_4O_{10}$ – Bi_2O_3

Васильева А.И.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН), anastasiavasilieva1999@gmail.com

Высокоплотные оксидные материалы со смешанной ионно-электронной проводимостью могут найти применение в качестве ионно-транспортных мембран (ИТМ) в таких электрохимических устройствах как сепараторы кислорода, керамические мембранные реакторы конверсии метана в синтез-газ и др. [1]. Однако, традиционно применяемые керамические материалы (перовскиты, флюориты и др.) и керметы обладают рядом существенных недостатков (термодинамическая и механическая неустойчивость, хрупкость, высокая себестоимость и др.). В последнее время в качестве альтернативы традиционным материалам предложены материалы с жидкоканальной зернограничной структурой (ЖЗГС) [2-6], обладающие высокой смешанной кислород-ионной и электронной проводимостью. В таких композитах твердая фаза ответственна за электронную проводимость, а жидкая – за ионную и электронную. При этом жидкая фаза смачивает границы зерен, что приводит к появлению пластичности материала, а также к уплотнению, что в свою очередь повышает селективность проникновения кислорода по отношению к остальным газам воздуха за счет снижения открытой пористости материала до нуля [3, 5]. В данной работе исследованы фазовый состав, микроструктура и транспортные свойства (электропроводность, число переноса ионов кислорода, удельный поток кислорода) композитов $Bi_2Mn_4O_{10}$ – 25 и 40 масс.% Bi_2O_3 с ЖЗГС, где твердые зерна $Bi_2Mn_4O_{10}$ смочены расплавом на основе Bi_2O_3. Соединение $Bi_2Mn_4O_{10}$ обладает прыжковой электронной проводимостью за счет наличия катионов марганца со смешанной валентностью (Mn^{3+} и Mn^{4+}) [7], а расплав на основе оксида висмута – высокой проводимостью ионов кислорода. Установлены кинетические закономерности процесса переноса кислорода через мембраны $Bi_2Mn_4O_{10}$ – Bi_2O_3.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю к.х.н. С.В. Федорову.

Список литературы:

1. Zhu X., Yang W. Mixed Conducting Ceramic Materials: Fundamentals, Materials and Applications. Berlin: Springer, 2017, 367 p.
2. Белоусов В.В., Федоров С.В. Ускоренный массоперенос с участием жидкой фазы в твердых телах // Успехи химии. – 2012. – Т. 81. – С. 44-64.
3. Fedorov S.V., Belousov V.V., Vorobiev A.V. Transport properties of $BiVO_4$ – V_2O_5 liquid-channel grain-boundary structures // J. Electrochem. Soc. – 2008. – V. 155. – P. F241-F244.
4. Belousov V.V., Fedorov S.V., Vorobiev A.V. The oxygen permeation of solid/melt composite $BiVO_4$ – 10 wt.% V_2O_5 membrane // J. Electrochem. Soc. – 2011. – V. 158. – P. B601-B604.
5. Kul'bakin I.V., Belousov V.V., Fedorov S.V., Vorobiev A.V. Solid/melt ZnO - Bi_2O_3 composites as ion transport membranes for oxygen separation from air // Mater. Lett. – 2012. – V. 67. – P. 139-141.
6. Кульбакин И.В., Федоров С.В., Воробьев А.В., Белоусов В.В. Транспортные свойства композитов ZrV_2O_7 - V_2O_5 с жидкоканальной зернограничной структурой // Электрохимия. – 2013. – Т. 49. – С. 982-986.
7. Ramirez F.E.N., Cabrera-Pasca G.A., Mestnik-Filho J., Carbonari A.W., Souza J.A. Magnetic and transport properties assisted by local distortions in $Bi_2Mn_4O_{10}$ and $Bi_2Fe_4O_9$ multiferroic compounds // J. Alloy. Comp. – 2015. – V. 651. – P. 405-413.

МЕЗОПОРИСТЫЕ ПОРОШКИ ГИДРОКСИАПАТИТА

Гольдберг М.А.

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

Гидроксиапатит – фосфат кальция с формулой $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ нашел широкое применение в качестве материала для костной пластики [1]. В тоже время, благодаря наличию кислотных и основных центров, способности формировать развитую высокодисперсную микроструктуру, его рассматривают в качестве перспективного катализатора и подложки для катализаторов для различных реакций, в том числе для очистки нефтепродуктов от серы [2]. Отдельной областью применения гидроксиапатита является очистка сточных вод за счет способности адсорбировать на своей поверхности фтор и другие загрязняющие вещества [3]. Для применения в качестве адсорбента и катализатора, гидроксиапатит должен характеризоваться наличием мезопористой структуры, то есть иметь поры, размеры которых лежат в интервале от 2 до 50 нм.

В представленной работе показана возможность получения мезопористого высокодисперсного порошка гидроксиапатита синтезом осаждения из водных растворов и показаны способы влияния на мезопористость и дисперсность материалов, путем изменения поверхностного натяжения жидкостей, из которых были реализованы синтез и сушка порошка. В качестве жидкостей использовали растворы воды, воды и этилового спирта, воды и диэтилкетона. Для увеличения дисперсности порошков также использовали метод старения осадка в маточных растворах и выявляли влияние сред старения на морфологию порошков. В ходе работы были получены порошки с удельной поверхностью до 140 $м^2/г$, характеризующиеся объемом пор до 0,44 $см^3/г$ со средним размером пор 12,8 нм.

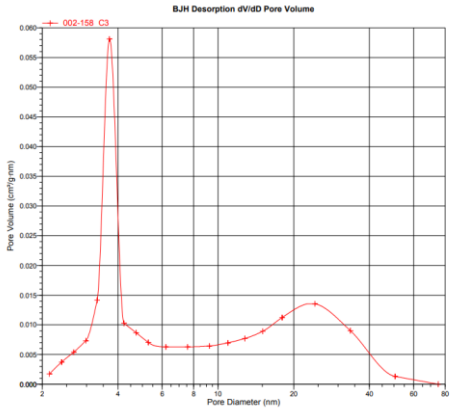


Рис.1 Распределение пор по размеру в порошке гидроксиапатита, синтезированного из водных растворов

Автор работы выражает глубокую благодарность чл.-корр. РАН, проф., заслуженному деятелю науки РФ Баринову С.М., чл.-корр. РАН Комлеву В.С. и всем сотрудникам лаборатории ККМ №20 ИМЕТ РАН, а также к.т.н. Коновалову А.А., к.т.н. Воркачеву К.Г., к.т.н. Кантору М.М.

Работа выполнена при поддержке РНФ №20-79-00331.

Список литературы:

1. Barinov, S.M. Calcium phosphate-based ceramic and composite materials for medicine // Russ. Chem. Rev. 2010 V.79. P.13−29.
2. Riad, M., & Mikhail, S. (2012). Oxidative desulfurization of light gas oil using zinc catalysts prepared via different techniques. Catalysis Science & Technology, 2(7), 1437-1446.
3. S. Sebti, R. Tahir, R. Nazih, A. Saber, S. Boulaajaj, Appl. Catal. A 228 (2002) 155-159.

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРОШКА АЛЮМОМАГНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ С ДОБАВЛЕНИЕМ ОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Гуменникова Е.А.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, gum.e@yandex.ru

В условиях высоких механических нагрузок, агрессивных сред и высоких температур прозрачная керамика становится одним из наиболее перспективных материалов. Например, в аэрокосмической и оборонной областях необходимо использовать материалы не только с высокими механическими характеристиками, но и обладающие частичной или полной прозрачностью в различном диапазоне спектра. Алюмомагниевая шпинель является одним из перспективных материалов для получения прозрачной керамики. Однако влияние ряда факторов: чистота исходных компонентов, размер частиц, закрытая пористость, метод прессования и спекания, не позволяют получить прозрачную керамику на основе шпинели без добавок.

Для получения прозрачного материала необходимо добиться практически беспористого состояния керамики. Достичь такого состояния крайне трудно без спекающих добавок, так как на последней стадии спекания начинается рост кристаллов, приводящий к образованию закрытой пористости. Используемая добавка не должна образовывать побочные фазы, которые негативно сказываются на прозрачности керамического материала. Еще одним важным фактором при использовании добавок необходимо отметить ее равное распределение в шихте. [1]

В данной работе использовался метод получения порошков, разработанный в ГНИИХТЭОС, основанный на получении керамообразующих олигомеров. [2] Благодаря данному методу возможно получить порошок, состоящий из наноразмерных частиц и равномерно распределенной добавкой по всему объему алюмомагнезиальной шпинели. Полученный порошок-прекурсор измельчали в планетарной мельнице, прокаливали и изучали реологические свойства. Изучение реологических свойств проводили на машине для механических испытаний Instron 5581. Образец помещали в стальную прессформу и компатировали при постоянной скорости движения плунжерона 1 мм/мин, измеряя значения напряжения от деформации.

В результате изучения реологических свойств по полученным данным были построены зависимости деформации от напряжения для 3 образцов заданного состава (рис.1) и рассчитаны значения коэффициента сжимаемости (k_c), модуля сжимаемости (G).

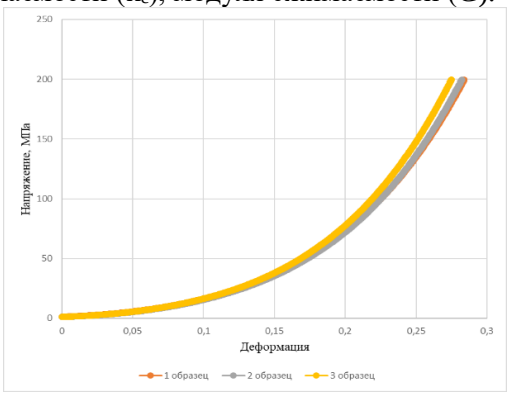


Рис. 1. – Зависимости «напряжение–деформация» AlMgZr

Выражение благодарности:

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации № МК-39.2019.3

Выражаю благодарность заведующему лаборатории Каргину Ю.Ф., Титову Д.Д. и сотрудникам лаборатории №33.

Список литературы:

1. Лукин Е.С. Теоретические основы получения и технология оптически прозрачной керамики. Учебное пособие //М.–МХТИ им. Д.И. Менделеева. –1982. –36 с. – 1982.

2. Shcherbakova, G. I., Storozhenko, P. A., Apukhtina, T. L., Varfolomeev, M. S., Kuznetsova, M. G., Drachev, A. I., & Ashmarin, A. A. (2017). Preceramic organomagnesiumoxanealumoxanes: synthesis, properties and pyrolysis. *Polyhedron*, *135*, 144-152.

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ Al_2O_3-MgO-Y_2O_3 НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $MoSi_2$

Данилин К.Д.

Россия, г. Москва, Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова РАН

e-mail: dankir98@yandex.ru

В настоящее время существует особый интерес к материалам способным работать при высоких температурах на воздухе. Одним из таких материалов является дисилицид молибдена, способный работать при температуре 1900 ºС не разрушаясь благодаря образованию пленки из SiO_2.

Дисилицид молибдена $MoSi_2$ известен тем, что используется для создания высокотемпературных нагревателей, способных работать в атмосфере воздуха [1]. Стоит отметить, нагреватели имеют ряд недостатков, ограничивающих использование. К отрицательным свойствам относится высокая ползучесть, низкая механическая прочность, невозможность работы при температуре ниже 900 ºС, низкое начальное сопротивление, что означает необходимость использования мощного силового оборудования [2]. В литературе представлено большое количество различных добавок для улучшения этих свойств, например, в работе [3] использовали WSi_2 для повышения стойкости к окислению, ряд работ посвящен исследованию, влияния MoB [4], Si_3N_4 [5] и SiC [6] на механические свойства.

В представленной работе было исследовано влияние добавки Al_2O_3-MgO-Y_2O_3 на физико-механические и электрофизические свойства керамики из $MoSi_2$. Выбранная добавка была синтезирована новым методом в ГНИИХТЭОС на основе хелатных комплексов. Такой метод позволяет получить чистые наноразмерные порошки с равномерным распределением компонентов в системе [7]. Были приготовлены композиции $MoSi_2$ + 1, 3, 5 и 10 мас.% Al_2O_3-MgO-Y_2O_3 путем смешения в планетарной мельнице в среде изопропилового спирта. Затем, полученная шихта помещалась в сушильный шкаф до полного удаления спирта. Сырцы получали одноосным двусторонним прессованием. Образцы получали спеканием в горячем прессе в среде аргона. После чего проводились физико-химические исследования образцов. Было изучено влияние содержания добавки на плотность и удельное электрическое сопротивление полученных керамических образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации № МК-39.2019.3

Выражаю благодарность заведующему лаборатории Каргину Ю.Ф., Титову Д.Д. и сотрудникам лаборатории №33.

Список литературы

1. Vasudevan A.K., Petrovic J.J. A comparative overview of molybdenum disilicide composites //Mater. Sci. Eng. A. – 1992. – Т. 155.

2. Абовян Э.С. и др. Исследование микроструктуры нагревательных элементов на основе дисилицида молибдена. – 1987. – Т. 40. – №. 5. – С. 41-44.

3. Титов Д.Д. и др. Влияние содержания WSi_2 и добавок алюмосиликатов магния на окисление и прочностные свойства композитов $MoSi_2$-WSi_2 //Материаловедение. – 2012. – №. 7. – С. 45-49.

4. J.H. Schneibel, J.A. Sekhar, Microstructure and properties of $MoSi_2$-MoB and $MoSi_2$-Mo_5Si_3 molybdenum silicides // Mater. Sci. Eng. A 340 (1-2) (2003) 204-211.

5. Guo Z. et al. The effect of different sintering additives on the electrical and oxidation properties of Si_3N_4–$MoSi_2$ composites //J. Eur. Ceram. Soc. – 2007. – Т. 27. – №. 5. – С. 2153-2161.

6. D.Y. Oh, H.C. Kim, J.K. Yoon, I.J. Shon, One step synthesis of dense $MoSi_2$-SiC composite by high-frequency induction heated combustion and its mechanical properties // J. Alloy. Compd. 395 (1-2) (2005) 174-180.

7. Shcherbakova G.I. et al. Synthesis, Properties, and Thermal Transformation of Organomagnesiumoxaneyttroxanealumoxanes // Inorg. Mater. – 2019. – Т. 55. – №. 10. – С. 1068-1078.

ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ РУТЕНАТА И ОКСИДА ВИСМУТА, ПОЛУЧЕННЫХ ГОРЯЧИМ ПРЕССОВАНИЕМ

Дергачева П.Е.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН), 119334, г. Москва, Ленинский пр-т, 49, e-mail: polinadergacheva@mail.ru

Материалы со смешанной ионно-электронной проводимостью на сегодняшний день нашли широкое применение в различных электрохимических устройствах, в частности, в качестве ионно-транспортных мембран для выделения чистого кислорода из воздуха [1]. Так, перспективными материалами среднетемпературных (600–800 °С) мембран являются керамические композиты, в которых один из компонентов является электронным, а другой – кислород-ионным проводником. В данной работе в качестве ионного проводника был выбран оксид висмута, частично замещенный эрбием, $Bi_{1,6}Er_{0,4}O_3$ с кислород-ионной проводимостью 0,1–1 См/см при 600–800 °С [2], а в качестве электронного – рутенат висмута $Bi_3Ru_3O_{11}$ с металлической проводимостью 300–330 См/см при 600–800 °С [3]. Поскольку эти компоненты имеют высокую проводимость и хорошую химическую совместимость, предполагается, что композиты на их основе должны обладать высокими транспортными характеристиками по кислороду.

Для получения высокоплотных материалов мембран на основе керамических композитов $Bi_3Ru_3O_{11}$ – 50, 65 об. % $Bi_{1,6}Er_{0,4}O_3$ был использован метод горячего прессования в атмосфере аргона при 800 °С в течение 2 часов при усилии прессования 35 МПа. В результате синтеза сформировался плотный мелкозернистый композиционный материал с равномерным распределением компонентов в объеме. Осуществлены газохроматографические испытания проницаемости по кислороду этих композитов при 600–800 °С. Коэффициенты проницаемости по кислороду при 600–800 °С составили $9{,}7\cdot10^{-10}$–$9{,}1\cdot10^{-9}$ моль·см$^{-1}$·с$^{-1}$ для $Bi_3Ru_3O_{11}$ – 50 об. % $Bi_{1,6}Er_{0,4}O_3$ и $1{,}1\cdot10^{-9}$–10^{-8} моль·см$^{-1}$·с$^{-1}$ для $Bi_3Ru_3O_{11}$ – 65 об. % $Bi_{1,6}Er_{0,4}O_3$, что сопоставимо с таковыми для мембранных материалов-аналогов [4]. При этом селективность концентрирования кислорода из воздуха для полученных мембран составила более 20 (по отношению к азоту воздуха), что позволяет судить об их возможном применении в качестве материалов ионно-транспортных мембран для сепараторов чистого кислорода.

Работа выполнена при поддержке гранта «УМНИК», договор № 13972ГУ/2019 от 14.05.2019.

Автор благодарит зав. лаб. функциональной керамики № 31 ИМЕТ РАН д.ф.-м.н. В.В. Белоусова и с.н.с. той же лаборатории, к.х.н. И.В. Кульбакина.

Список литературы:

1. Kerry F.G. Industrial gas handbook: gas separation and purification. – Boca Raton, FL.: CRS Press, Taylor & Francis Group. 2007. – 550 p.
2. Verkerk M.J., Keizer K., Burggraaf A.J. High oxygen ion conduction in sintered oxides of the Bi_2O_3 – Er_2O_3 system // J. Appl. Electrochem. 1980. V. 10. P. 81-90.
3. Takeda T., Kanno R., Kawamoto Y., Takeda Y., Yamamoto O. New cathode materials for solid oxide fuel cells // J. Electrochem. Soc. 2000. V. 147. P. 1730-1733.
4. Кульбакин И.В. Кислородопроницаемые мембранные материалы с жидкоканальной зернограничной структурой. Дис. канд. хим. наук: 02.00.01. – М.: ИМЕТ РАН, 2013. – 111 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ГЕЛЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ И ТЕМПЕРАТУРЫ ТЕРМООБРАБОТКИ НА СИНТЕЗ ПОРОШКОВ КОБАЛЬТИТОВ ЛАНТАНА

Ермакова Е.А.

Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, Москва

e-mail: elena-adrshina@mail.ru

При изготовлении материалов для топливных элементов, сенсорных датчиков и высокотемпературных электронагревателей требуются определенные условия. Большое значение имеет возможность контролировать стехиометрическое соотношение и фазовый состав. Такие возможности может дать золь − гель технология.

Кобальтиты синтезировали, применяя один из вариантов золь − гель метода [1]. В качестве исходных материалов использовали порошки оксида лантана, азотную кислоту и кристаллогидрат нитрата кобальта, которые растворяли в дистиллированной воде с учетом потерь при прокаливании.

В качестве гелеобразователя применяли поливинилпирролидон (ПВП): polyvinylpyrrolidonum (PVP – 1); 1 − vynyl – 2 pyrrolidinone (PVP – 2); 2 – pyrrolidinone (PVP – 3) с молекулярной массой 35000 г/моль, 115 г/моль и 85 г/моль, соответственно. ПВП добавляли в количестве 1 масс. % от массы воды. Синтез из оксидов осуществляли по реакции [2].

$$\frac{1}{2}La_2O_3 + \frac{1}{3}Co_3O_4 + \frac{1}{12}O_2 \leftrightarrow LaCoO_3$$

Полученный раствор нагревали до 80°С и, перемешивая, добавляли гелеобразователь. Обработку гелей проводили в СВЧ-установке (мощность излучения 90 Вт) время обработки составляло 120 минут, дополнительно производили сушку в сушильном шкафу (180°С в течение 3 ч) до полного высушивания геля. В работе были получены следующие составы: $LaCoO_3$ 1% PVP – 1 (LCO 1% PVP – 1); $LaCoO_3$ 1% PVP – 2 (LCO 1% PVP – 2); $LaCoO_3$ 1% PVP – 3 (LCO 1% PVP – 3). Полученный ксерогель обжигали при температуре 800 и 900°С с выдержкой 10 ч при конечной температуре в корундовых тиглях на воздухе.

Целью данной работы являлось изучение влияния гелеобразователей на формирование фазового состава и размер кристаллов при различных температурах синтеза.

Для количественной оценки фазы кобальтита лантана при использовании различных гелеобразователей (PVP – 1; PVP – 2; PVP – 3) провели рентгенофазовый анализ образов. Для порошков $LaCoO_3$, синтезированных при 800°С, наибольший выход (до 71 масс.%) показал состав LCO 1% с PVP – 3 (рис. 1).

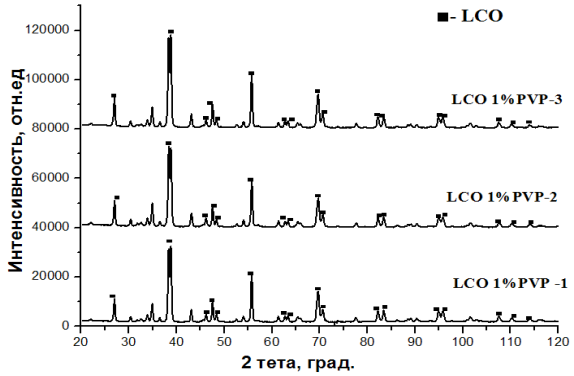
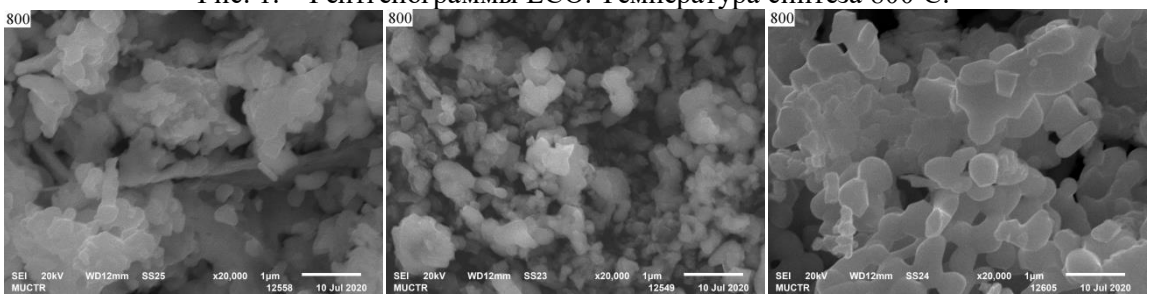
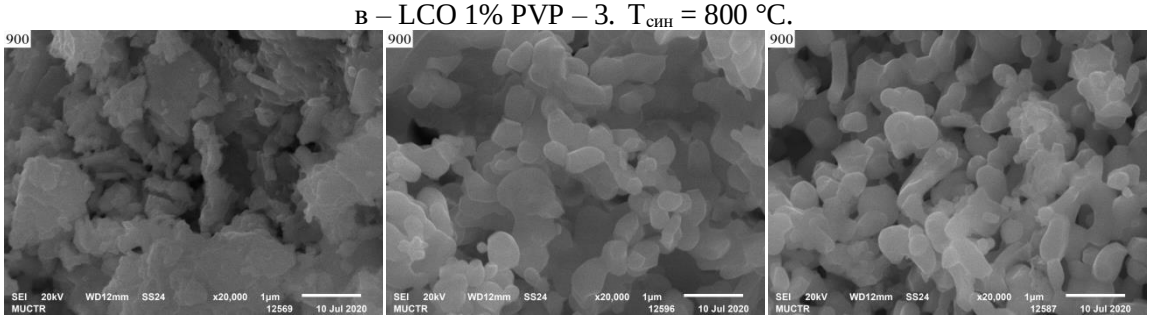


Рис. 1. – Рентгенограммы LCO. Температура синтеза 800ºС.



(а) (б) (в)

Рис. 2. – Микрофотографии порошков: а – LCO 1% PVP – 1, б – LCO 1% PVP – 2, в – LCO 1% PVP – 3. $T_{син}$ = 800 °С.



(а) (б) (в)

Рис. 3. – Микрофотографии порошков: а – LCO 1% PVP – 1, б – LCO 1% PVP – 2, в – LCO 1% PVP – 3. $T_{син}$ = 900 °С.

Результаты электронной микроскопии и лазерной гранулометрии показали, что порошки, приготовленные с использованием ПВП с различной молекулярной массой, представляют собой

агрегаты размером от 1 до 180 мкм, состоящие из мелкокристаллических частиц округлой или угловатой формы. По данным кривых распределения частиц по размерам для порошков, синтезированных при температуре 800°С, установлено, что увеличение молекулярной массы ПВП приводит к увеличению размера частиц, а именно, 92 мкм для порошка LCO 1% PVP – 3; 124 мкм для LCO 1% PVP – 2; 186 мкм для LCO 1% PVP – 1. Повышение температуры синтеза до 900°С способствует уменьшению размера частиц для порошков с ПВП большей молекулярной массы (134 мкм для LCO 1% PVP – 1; 77 мкм для LCO 1% PVP – 2). Это скорее всего можно объяснить одновременным протеканием нескольких процессов – разложением исходных соединений, в том числе ПВП (для ПВП с большей молекулярной массой оно смещено в сторону более высоких температур), и образованием $LaCoO_3$. Это предположение подтверждается данными РФА, по которым более полный выход (до 89 масс.%) конечного продукта наблюдается у состава LCO 1% с PVP – 1 при температуре синтеза 900°С.

Автор выражает благодарность научному руководителю к.т.н. Стрельниковой С.С. за участие в постановке экспериментов и обсуждение полученных результатов работы. Также к.т.н., заведующему лабораторией "Центр рентгеноструктурных исследований и диагностики материалов" НИТУ "МИСИС" Щетинину И.В. за помощь в проведении исследований. Исследование образцов методом растровой электронной микроскопии было выполнено в центре коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Работа выполнена по государственному заданию № 075 – 00947 – 20 – 00.

Список литературы:

1. Адршина Е.А., Стрельникова С.С., Анохин А.С., Рогова А.Н. Пятая междисциплинарный научный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии» «Синтез и свойства золь – гель порошков кобальтита лантана» 2019 г., С. 36

2. Пальгуев С.Ф., Гильдерман В.К., Земцов В.И. Высокотемпературные оксидные электронные проводники для электрохимических устройств. Москва 1990. С. 5.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ДИСПЕРГИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА ВЯЗКОСТЬ СУСПЕНЗИЙ НА ОСНОВЕ СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ОКСИДА ЦИРКОНИЯ ДЛЯ 3D-ПЕЧАТИ МЕТОДОМ СТЕРЕОЛИТОГРАФИИ

Ермакова Л.В.

Россия, Институт химических реактивов и особо чистых веществ НИЦ «Курчатовский институт», ermakova.lydia@gmail.com

На сегодняшний день керамические изделия находят применение во многих областях промышленности – от атомной отрасли до медицины, от аэрокосмической техники до ювелирного дела. Вне зависимости от применения или состава, создание любой керамики включает в себя смешение компонентов, формование образцов, удаление временной связки и спекания (обжига). Среди существующих методов формования одним из самых точных и доступных является 3D-печать, а именно стереолитография, позволяющая получать керамические изделия со сложной геометрией и высоким качеством поверхности. Метод основан на послойном отверждении фоточувствительной смеси (суспензии), наполненной керамическими частицами, на 3D-принтере под действием УФ-излучения с последующим обжигом для удаления органической связки и спеканием при высоких температурах [1,2].

Для получения плотной и качественной керамики без дефектов и трещин желательно высокое наполнение суспензии керамическим порошком. Однако большое количество твердых частиц увеличивает вязкость, которая не должна превышать 3-5 Па·с для повторного натекания суспензий и образования свежего слоя при печати [1,2]. Из этого вытекает необходимость применения различных диспергирующих добавок (разжижителей) или предварительной обработки ими поверхности частиц порошка. В связи с этим в данной работе было проведено систематическое исследование влияния природы и количества различных дисперсантов на вязкость смесей.

В данной работе в качестве керамического наполнителя использовался порошок оксида циркония, стабилизированного иттрием (10 мольн.%.) 10YSZ (d_{50}~1 мкм, удельная поверхность 11 $м^2/г$), мономера - 1,6-гександиол диакрилат (HDDA, Abcr, Германия), применялись также фотоинициатор этил фенил (2,4,6-триметилбензоил) фосфинат (TPO-L) и диспергирующие добавки BYK w9010, DISPERBYK 2013 и DISPERBYK 2152 (BYK, Германия). Краткое описание природы применявшихся в работе дисперсантов приведено в таблице 1.

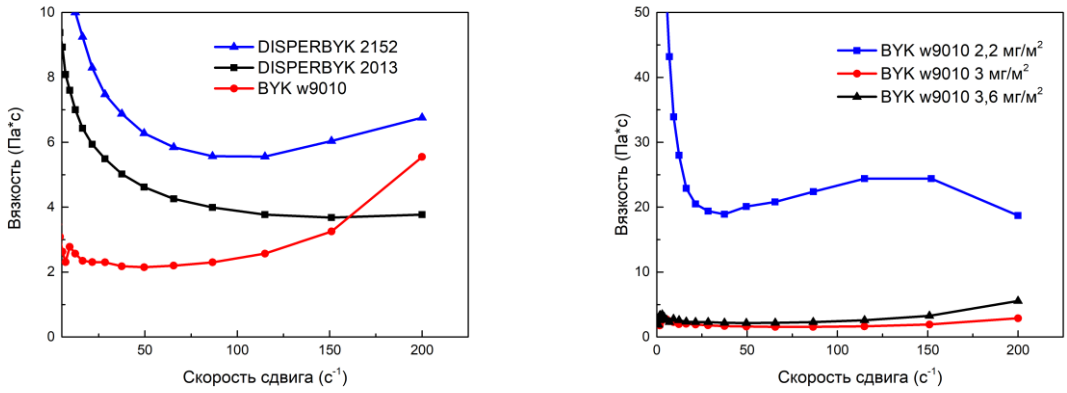
Табл. 1. – Названия и описания диспергирующих добавок

Название	Описание
BYK w9010	Сополимер с кислотными группами (полиэфир фосфорной кислоты)
DISPERBYK 2152	Гиперразветвленный полиэфир
DISPERBYK 2013	Структурированный полимер с пигментно-аффинными группами

Состав экспериментальной суспензии и соотношения компонентов в ней приведены в таблице 2 для содержания дисперсанта ~3,6 мг/м^2.

Табл. 2. – Состав экспериментальной суспензии, выраженный в массовых и объемных процентах

Компонент	Масс. %	Об. %
Порошок 10YSZ	76,2	35,6
Диспергирующая добавка BYK w9010	2,85	6,9
Мономер HDDA	20,7	56,9
Фотоинициатор TPO-L	0,25	0,6



а) б)

Рис. 1. Вязкость как зависимость от скорости сдвига суспензий с наполнением ~37 об.% порошком 10YSZ (а) с добавлением различных дисперсантов концентрацией 3,6 мг/м^2; (б) с BYK w9010 концентрациями 2,2, 3 и 3,6 мг/м^2

Измерения вязкости производились при 20°C на приборе Physica MCR 52 (Anton Paar) в интервале скоростей сдвига от 1 до 200 с$^{-1}$. Геометрия плоскость-плоскость, диск диаметром 25 мм, зазор 0,5 мм. Результаты представлены на рис. 1.

Как видно на полученной зависимости вязкости суспензий с различными дисперсантами от скорости сдвига (рис. 1, а), суспензии с добавлением DISPERBYK 2013 и DISPERBYK 2152 при скорости сдвига 30 с$^{-1}$ имеют вязкость 5,5 и 7,5 Па·с соответственно, что превышает указанное значение 3-5 Па·с, необходимое для их повторного натекания. Оптимальной величины в 2,3 Па·с при скорости сдвига 30 с$^{-1}$ удалось достигнуть добавлением BYK w9010, соответствующая этой суспензии кривая на рисунке лежит значительно ниже первых двух вариантов.

Дальнейшее исследование составов с BYK w9010 показало, что наилучший результат достигается при добавлении дисперсанта в пределах от 3 до 3,6 мг/м^2 (рис. 1, б). Кривая, соответствующая 2,2 мг/м^2, лежит выше значения 3 Па·с, что указывает на недостаточное количество добавки. Это значит, что важной задачей является подбор не только конкретного дисперсанта, но и его концентрации. Расчет количеств добавки проводился исходя из массы порошка и его удельной поверхности.

Суспензия с BYK w9010 проявляет дилатантное поведение (напряжение сдвига относительно скорости сдвига растет экспоненциально от 0 до 1110 Па) и обладает минимальной вязкостью при малых скоростях сдвига. В то же время суспензия с DISPERBYK 2013 обладает псевдопластичным поведением, то есть её вязкость, наоборот, уменьшается с увеличением скорости сдвига, а значит достаточного растекания при печати наблюдаться не будет. Суспензия с DISPERBYK 2152 поначалу также проявляет псевдопластичное течение, однако при высоких скоростях сдвига наблюдается резкий рост величины вязкости.

Полимерная добавка BYK w9010 проявляет хорошие разжижающие свойства (при концентрации 3-3,6 мг/м^2), заметно лучшие чем применявшиеся в работе DISPERBYK 2013 и DISPERBYK 2152, а также ранее предложенный дисперсант BYK w969 [1,2].

Автор выражает благодарность своим научным руководителям к.х.н. П.С. Соколову и к.х.н. Д.А. Комиссаренко, а также коллективу лаборатории неорганических технологий (ЛНТ) и центра коллективного пользования (ЦКП) НИЦ Курчатовского института - ИРЕА за помощь в проведении исследований. Порошок стабилизированного оксида циркония был предоставлен ЗАО «Неохим» (г. Москва). Диспергирующие добавки производства компании BYK были любезно предоставлены АО «Еврохим-1 ФД» (г. Щелково).

Список литературы:

1. Komissarenko D.A. et al. DLP 3D printing of scandia-stabilized zirconia ceramics // J. Eur. Ceram. Soc. – 2020. *In Press*.
2. Komissarenko D.A. et al. Rheological and curing behavior of acrylate-based suspensions for the DLP 3D printing of complex zirconia parts // Materials. – 2018. – Vol. 11. – №. 12. – P. 2350.

Cu-Mn-Sm-Ce-O СИСТЕМЫ ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Загайнов И.В.
Россия, Москва, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
igorscience@gmail.com

В настоящее время большой интерес вызывают материалы на основе диоксида церия, благодаря высоким показателям кислородной емкости (OSC), которые повышают каталитическую активность и электропроводящие свойства. Для регулирования данных свойств диоксида церия, его допируют оксидами других металлов. Когда допанты со схожими или меньшими радиусами включаются в решетку диоксида церия, количество кислородных вакансий увеличивается, тем самым увеличивая каталитическую активность. Твердые растворы на основе CeO_2 являются наиболее перспективными катализаторами [1,2].

Серия твердых растворов Cu-Mn-Sm-(Nd)-Ce-O получена методом соосаждения с одновременной ультразвуковой обработкой из кислых водных растворов солей церия, циркония, меди и марганца с последующим прокаливанием при температуре 500°C [1-2]. Проведена характеризация синтезированных образцов методами просвечивающей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, низкотемпературной адсорбции азота и др. Показано, что все полученные порошки твердых растворов кристаллизуются в кубическую структуру типа флюорита, при этом средний размер частиц составлял 10 нм. Была проведена каталитическая активность синтезированных образцов в модельной реакции окисления монооксида углерода. Катализатор $Cu_{0.08}Mn_{0.02}Sm_{0.05}Ce_{0.85}O_2$ имеет самую низкую температуру окисления ($T_{100\%}$ = 179°C). Наблюдается рост частиц CuO с увеличением содержания Sm в твердом растворе. В образце $Cu_{0.08}Mn_{0.02}Sm_{0.25}Ce_{0.65}O_2$ – оптимальный размер частиц CuO, который сказывается на повышенной каталитической активности, которая снова уменьшается из-за роста частиц CuO.

Автор выражает благодарность всем сотрудникам лаборатории функциональной керамики ИМЕТ РАН.

Список литературы:

1. I.V. Zagaynov, A.V. Naumkin, Yu.V. Grigoriev, Perspective intermediate temperature ceria based catalysts for CO oxidation, Appl. Cat. B 236 (2018) 171-175.
2. I.V. Zagaynov, S.V. Fedorov, $Gd_{0.05}Bi_{0.15}M_{0.05}Ce_{0.75}O_2$ solid solutions for IT-SOFC electrolyte application, Lett. Mater. 9 (2019) 424-427.

ОСОБЕННОСТИ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ПРИ СИНТЕЗЕ БИФАЗНЫХ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ С СООТНОШЕНИЕМ Ca/P = 1,50-1,67

Ихлова А.М.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, anitaihlova11@gmail.com

На данный момент в качестве костных имплантатов используются биологические и синтетические материалы [1]. Несмотря на то, что материалы биологического происхождения схожи с натуральной костью, они обладают рядом существенных недостатков, таких как высокий риск иммуноотторжения и микробиологического заражения, что приводит к ревизионным операциям по удалению имплантов [2]. В связи с этим актуален поиск синтетических материалов для замещения и восстановления костных тканей. Идеальный материал для регенерации костной ткани должен обладать биосовместимостью, а также иметь скорость биодеградации, согласованную с ростом костной ткани *de novo*. Синтетически производимая кальцийфосфорная керамика считается практически полностью биосовместимой с биологическими костными тканями. В настоящее время выявлено, что фосфаты кальция, и в частности, гидроксиаппатит ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, ГА) и трикальцийфосфат ($Ca_3(PO_4)_2$, ТКФ) близки по структуре и свойствам к неорганическому компоненту костной ткани. Данные материалы способны образовывать химические связи с костной тканью организма и способствуют образованию прочной ткани имплантата. Однако, ГА практически не биодеградируетв условиях организма, а скорость биодеградации β-ТКФ, по данным ряда исследователей, слишком высока. В связи с этим, проводятся исследования составов бифазных материалов, и их влияние на биодеградируемость. Интерес к бифазным кальцийфосфатным материалам обусловлен оптимизацией растворимости и иных физико-химических характеристик изделий (керамики, цементов, покрытий) [3].

В настоящей работе получены порошки, содержащие фазы гидроксиапатита и бета-трикальцийфосфата в различных соотношениях, изучены их свойства.

Синтез материалов осуществляли осаждением из водных растворов солей, исходя из обобщённой схемы реакций:

$$(3x+10y)Ca(NO_3)_2+(6y+2x)(NH_4)_2HPO_4 \rightarrow x\beta\text{-}Ca_3(PO_4)_2 + yCa_{10}(PO_4)_6(OH)_2,$$

где x, y – коэффициенты, определяющие соотношение фаз ГА и β-ТКФ. Синтезировали порошки с заложенным мольным соотношением ГА/ТКФ: 100/0, 80/20, 50/50, 20/80 и 0/100. Полученный после осаждения из растворов осадок сушили при 80^{o}C до высыхания, прокаливали при 900^{o}C в муфельной печи в течение 1 часа. Образцы исследовали методами рентгенофазового анализа (РФА), Фурье-ИК спектроскопии и растровой электронной микроскопии (Tescan Vega, режим SE).

Выражение благодарности

Автор благодарит зав. лаб. №20 ИМЕТ РАН чл.-корр РАН, проф. С.М. Баринова, а также сотрудников лаб.№ 20 – с.н.с. к.т.н. Фомина А.С. м.н.с. Антонову О.С. за помощь в проведении экспериментов и обсуждение полученных результатов.

Работа выполнена по госзаданию №075-00947-20-00.

Список литературы:

1. Баринов С. М., Комлев В. С. Биокерамика на основе фосфатов кальция. – 2005. М.:Наука. -214с.
2. Basu S., Basu B. Doped biphasic calcium phosphate: synthesis and structure //Journal of Asian Ceramic Societies. – 2019. – Т. 7. – №. 3. – С. 265-283.
3. Kivrak N., Taş A. C. Synthesis of calcium hydroxyapatite-tricalcium phosphate (HA-TCP) composite bioceramic powders and their sintering behavior //Journal of the American Ceramic Society. – 1998. – Т. 81. – №. 9. – С. 2245-2252.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ТИТАНА НА СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКОГО КОМПОЗИТА Si_3N_4-TiN

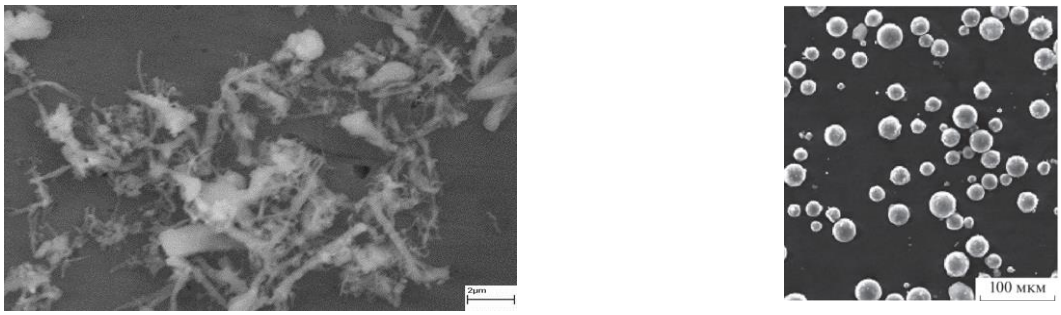
Ким К.А.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН), email: const552@gmail.com

Керамика на основе нитрида кремния обладает рядом высоких физико-механических свойств, что делает данный материал привлекательным для использования в различных отраслях науки и техники. К преимуществам нитрдкремниевой керамики относят: высокий предел прочности, высокую твердость, трещностойкость, вязкость разрушения, при этом плотность керамики нитрида кремния составляет 3,21 г/см^3. Однако сложность использования нитридкремниевой керамики заключается в трудоемкой и дорогостоящей механической обработке. В работе [1] описана разработка керамического композита Si_3N_4-TiN с использованием азидной технологии СВС из смеси твердофазных компонентов Si+ NaN_3 + Na_2TiF_6. Также известны работы в которых получали керамический композит Si_3N_4-TiN методами СПС и горячего прессования, где использовали синтезированный TiN [2-4].

В данной работе для получения композита Si_3N_4-TiN использовали порошки металлического титана. Добавление металлического титана приводит к армированию структуры керамики за счет образования нитрида титана (TiN) в процессе азотирования при горячем прессовании в среде азота. Нитрид титана обладает высокой температурой плавления, химической стойкостью, высоким пределом прочности, а также электропроводимостью, что позволит обрабатывать керамический материал методом электроэрозионной резки.

Для получения керамического композита Si_3N_4-TiN использовали порошки Si_3N_4 (ООО “Плазмотерм”, содержание α- Si_3N_4 95.0%, N_2 – 39%, основные примеси: Fe – 0.04% O2 – 0.6%) (рис. 1а), порошки металлического титана, полученные в ИМЕТ РАН плазпохимическим методом (рис. 1б) и порошки спекающей добавки на основе соединений алюминатов кальция CaO-Al_2O_3 с температурой плавления 1600 °C.



(а) (б)

Рис. 1. – Микроструктура порошка (а) – Si_3N_4; (б) – Ti (плазмохимический синтез).

Исходные компоненты смешивались и дополнительно измельчались в планетарной мельнице в срезе изопропилового спирта. Содержание титана составляло от 5 до 30 мас. %. Полученные смеси предварительно прессовали одноосным прессованием, затем обжигали методом горячего прессования в атмосфере азота при температуре 1650 °C в течение 1 часа и при 1700 °C в течение 3 часов.

Полученные керамические композиты Si_3N_4-TiN имеют плотность 3,02–3,41 г/см^3, открытую пористость 0,03–0,44 % и прочность на изгиб 250–584 МПа. Установлено, что образцы, содержащие 25–30 % TiN имеют высокие значения электропроводности.

Автор работы выражает благодарность научному руководителю, начальнику лаборатории №33, доктору химических наук Каргину Юрию Федоровичу.

Список литературы:

1. Кондратьева Л. А., Керсон И. А., Бичуров Г. В. Композиция Si_3N_4-TiN, синтезированная в системе" Si-NaN3-Na_2TiF_6" в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза //Тенденции развития науки и образования. – 2016. – №. 16-2. – С. 30-32.

2. Zhou M., Rodrigo D., Cheng Y. B. Effects of the electric current on conductive Si_3N_4/TiN composites in spark plasma sintering //Journal of alloys and compounds. – 2013. – Т. 547. – С. 51-58.
3. Kiyono H. et al. Fabrication of Si_3N_4-based composite containing needle-like TiN synthesized using NH_3 nitridation of TiO_2 nanofiber //Journal of the European Ceramic Society. – 2012. – Т. 32. – №. 7. – С. 1413-1417.
4. Lysenkov A. S. et al. Si_3N_4–TiN Composites Produced by Hot-Pressing Silicon Nitride and Titanium Powders //Inorganic Materials. – 2020. – Т. 56. – С. 309-313.

ДВУХСЛОЙНАЯ РАСПЛАВНО-ОКСИДНАЯ СИЭП-РЕДОКС МЕМБРАНА CuO – 25 мас.% $Cu_5V_2O_{10}$ С КОМБИНИРОВАННЫМ ДИФФУЗИОННО-ПУЗЫРЬКОВЫМ ПЕРЕНОСОМ КИСЛОРОДА

Климашин А.А.

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

Активное развитие высокотехнологичных отраслей промышленности (биотехнологическая, фармацевтическая, электронная) и альтернативной энергетики (солнечная) привело к повышенному спросу на кислород сверхвысокой чистоты (ultra-high purity oxygen, >99.999%). Обычная криогенная технология этого не обеспечивает, так как для получения необходимой чистоты газа приходится использовать энергозатратные циклы повторной очистки. Сейчас для получения сверхчистого кислорода используются асимметричные ионно-транспортные мембраны, включающие тонкий керамический диффузионный слой (~70 мкм) на пористой подложке. К сожалению, в таких мембранах невозможно получить идеально газоплотный диффузионный слой достаточной площади, что приводит к снижению селективности мембраны в целом. В качестве альтернативы, полностью решающей проблему селективности, разработана высокоселективная по кислороду, композитная «твердый оксид – расплав» мембрана CuO – 25 мас. % $Cu_5V_2O_{10}$ с комбинированным диффузионно-пузырьковым массопереносом кислорода. Такая СИЭП-Редокс мембрана (Рис. 1) состоит из внешнего слоя (~200 мкм), в котором протекает химическая диффузия кислорода, и внутреннего слоя (~1-3 мм), в котором происходят окислительно-восстановительные реакции, нуклеация, рост и ускоренный транспорт газовых пузырей кислорода.

Ванадат меди $Cu_5V_2O_{10}$ получен методом твердофазного синтеза из смеси исходных порошков CuO (осч) и V_2O_5 (осч): помол смеси, спекание 10 ч при 650°C и еще два спекания по 10 ч при 750°C с промежуточными помолами. Композит CuO – 25 мас. % $Cu_5V_2O_{10}$ получен классическим керамическим методом, включающим: механическую гомогенизацию порошковой смеси, прессование и последующее спекание (15 ч) на воздухе ниже перитектической температуры (816°C). Изготовление мембранного материала осуществлялось методом in situ формирования двухслойного композитного материала “твердый оксид-расплав” выше перитектической температуры под градиентом парциального давления кислорода. Характеризация полученных образцов включала в себя определение фазового состава композитов методом РФА, анализ микроструктуры методами оптической и электронной микроскопии, измерение проницаемости по кислороду мембраны газохроматографическим методом в зависимости от времени выдержки и разности парциальных давлений кислорода, а также измерение электропроводности двухзондовым методом на постоянном токе.

Показано, что данный мембранный материал обладает стабильностью состава и транспортных свойств (до 5 часов при 830°C в диапазоне градиента парциального давления кислорода $1.4 < \ln(P'_{O2}/P''_{O2}) < 3$) и демонстрирует высокие значения потока кислорода $j_{O2} \approx 1.5 \cdot 10^{-5}$ $м^3м^{-2}с^{-1}$ (Рис. 2) при селективности $O_2/N_2 > 10^5$.

Автор выражает благодарность д.ф.-м.н. В.В. Белоусову.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, грант № 20-19-00514.

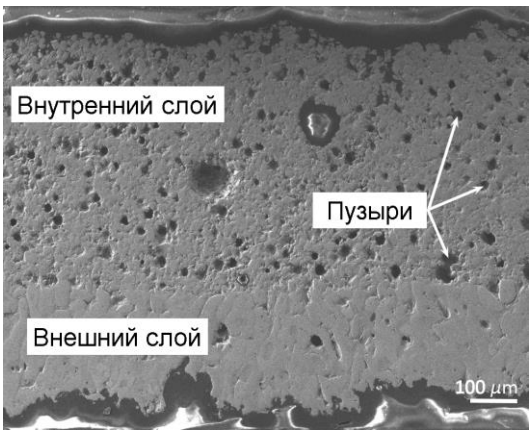


Рис. 1. Микроструктура СИЭП-Редокс мембраны CuO – 25 мас. % $Cu_5V_2O_{10}$ после испытаний при 830°C.

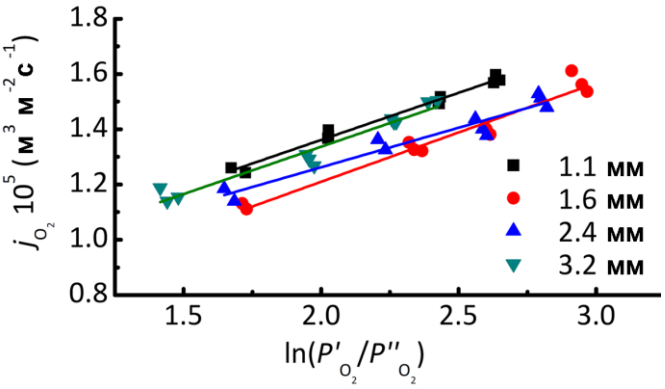


Рис. 2. Поток кислорода через мембрану CuO – 25 мас.% $Cu_5V_2O_{10}$ в зависимости от ее толщины и градиента парциального давления кислорода.

ПРОЗРАЧНАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА ЛАЗЕРНОГО СОСТАВА, МОДИФИЦИРОВАННАЯ СКАНДИЕМ

Коломиец Т.Ю.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 49, e-mail: kolomiets.timofey@gmail.com

Нанопорошки модифицированного иттрий-алюминиевого граната $Y_{3-x}Nd_xScAl_4O_{12}$ (ИСАГ:Nd) при x=0,06 были получены методом соосаждения [1] из водных растворов хлоридов алюминия, иттрия, скандия и неодима с использованием гидрокарбоната аммония в качестве осадителя.

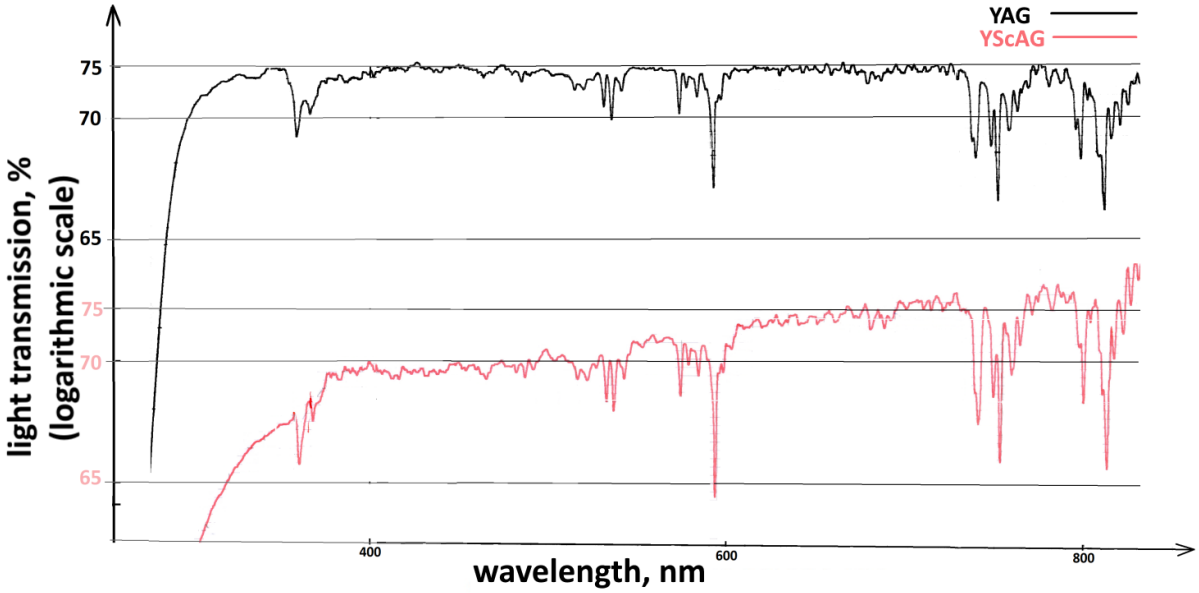


Рис. 1. – . Спектр светопропускания керамики ИАГ:Nd состава $Y_{2.97}Nd_{0.03}Al_5O_{12}$ и ИСАГ:Nd состава $Y_{2.97}Nd_{0.03}ScAl_4O_{12}$

Методами РФА исследованы продукты разложения аморфного прекурсора ИСАГ:Nd после его термообработки при 1100 ºС, показано, что единственной идентифицируемой фазой является гранатовая фаза со значением параметра а элементарной кубической ячейки 1,2191 нм, что полностью коррелируют с данными, приведенными в работе [2] для той же концентрации Sc в кристаллической решетке ИСАГ:Nd.

Исследованы процессы вакуумного спекания опытных образцов из синтезированных монофазных порошков ИСАГ:Nd. В процессе вакуумного обжига при 1680 ºС получены образцы однофазной мелкокристаллической керамики на основе активированного граната состава

$Y_{2,94}Nd_{0,06}ScAl_4O_{12}$ со средним размером кристаллов порядка 3 мкм. На рис. 1 приведены спектры светопропускания полученной керамики в сравнении с керамикой ИАГ:Nd без добавления Sc. Показано, что использование добавки оксида скандия увеличивает максимальное светопропускание прозрачной керамики в видимой области с 75% до 78%.

Выражаю благодарность своим научным руководителям академику Солнцеву К.А. и к.т.н. Тельновой Г.Б. Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 075-00947-20-00).

Список литературы:

1. Г.Б. Тельнова, Т.Ю. Коломиец, А.А. Коновалов, А.А. Ашмарин, И.В. Дуденков, К.А. Солнцев. Фазовые превращения при синтезе $Y_3Al_5O_{12}$:Nd // Ж. неорган. химии 2015, Т. 60, №2, С. 1-10.
2. Tao Feng, Jianlin Shi, Jiyang Chen, and Danyu Liang. Fluorescence emission enhancement of transparent Nd:YSAG ceramics by Sc_2O_3 doping. J. Opt. Soc. Am. B. 2005. V.22, №10, P. 2134-2137.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СИЛАН-МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОТРУБОК ГАЛЛУАЗИТА В СТАБИЛИЗАЦИИ КАПЕЛЬ ВОДНЫХ СУПЕНЗИЙ КУЛЬТУР МИКРООРГАНИЗМОВ

Коннова С.А.

Россия, ФГАОУ ВО "Казанский (Приволжский) федеральный университет", svetaka14@gmail.com

Инкапсуляция живых клеток микроорганизмов в неорганические материалы обеспечивает внешнюю защиту клеток от окружающей среды. Природный и биосовместимый материал, нанотрубки галлуазита (длина 500-1000 нм, диаметр 50-70 нм и полость до 20 нм), используется для формирования эмульсий Пикеринга [1, 2]. Благодаря своей анизотропной структуре, галлуазит способен формировать слои на планарных [3] и объемных поверхностях [4]. Нанотрубки галлуазита с модифицированной (гидрофобной) внешней поверхностью могут формировать как эмульсии Пикеринга (капли масла в воде), так и «обратные» эмульсии Пикеринга (капли воды в воздухе).

Мы использовали гидрофобный галлуазит, октадецилтриметоксилан (ОДТМС)-модифицированные нанотрубки галлуазита, в качестве материала для создания твердой оболочки на поверхности капли водной суспензии бактериальных клеток. Структуры, стабилизированные галлуазитом, были получены путем раскатывания капли суспензии по поверхности порошка гидрофобно-модифицированного галлуазита (рисунок 1).

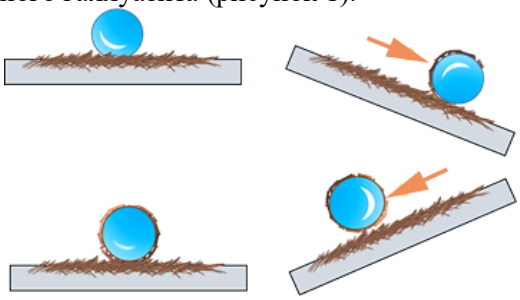


Рис. 1. – Схематическое изображение процесса получения структур, стабилизированных гидрофобным галлуазитом [5].

Размер получаемых структур зависел от объема используемой водной суспензии. Данная инкапсуляция была успешно применена для различных микроорганизмов: *S. cerevisiae, E. coli, A. borkumensis* и *B. subtilis*.

Для повышения стабильности на внутренней поверхности структуры, образованной гидрофобным галлуазитом, была сформирована полимерная пленка из одного из полимеров, карбоксиметилцеллюлозы (CMC), поливинилпирролидона (PVP), полидиаллилдиметиламмонийхлорида (PDADMAC). Такие структуры продемонстрировали высокую стабильность, чем структуры без использования полимеров. После инкубирования с CMC и PEI инкапсулированные бактериальные клетки сохранили жизнеспособность. PDADMAC (отрицательный контроль) продемонстрировал цитотоксическую активность к бактериальным клеткам, в присутствии данного полимера клетки не росли (рисунок 2).

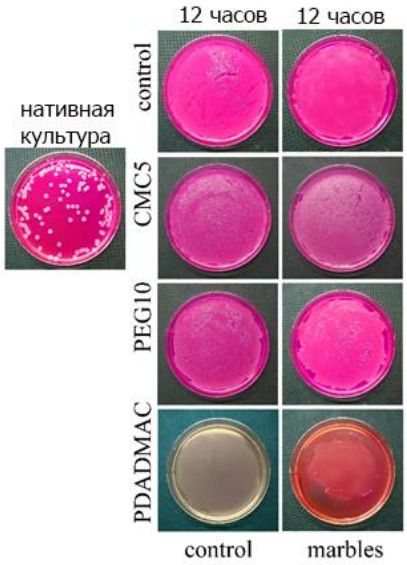


Рис. 2. – Формирование колоний *Bacillus subtilis* на твердой среде после 12 часового инкубирования в структурах, стабилизированных гидрофобным галлуазитом, с внутренней оболочкой из полимеров (CMC, PEG и PDADMAC). Диаметр чашки Петри – 9 см.

Рост бактерий *A. borkumensis*, инкапсулированных в структуры с полимерной оболочкой, после инкубирования на воздухе аналогичен росту культуры, инкубированной в жидкой среде, что подтверждает, что оболочка из галлуазита нетоксична и биосовместима и не ингибирует рост клеток внутри структур. Структуры, полученных с использованием гидрофобно-модифицированного галлуазита, перспективны для решения биотехнологических и экологических задач, таких как хранение бактериальных культур и биоремедиация нефтяных загрязнений.

Автор выражает благодарность г.н.с., д.б.н. Фахруллину Р.Ф.

Работа поддержана молодежным грантом РТ номер 05-129-ш Г/2020.

Список литературы:

1. Owoseni O., Nykanson E., Zhang Y., Adams S., He J., McPherson G., Bose A., Gupta R., John V. Release of Surfactant Cargo from Interfacially-Active Halloysite Clay Nanotubes for Oil Spill Remediation // Langmuir. – 2014. – T. 30. – C. 13533-13541.
2. Panchal A., Swientoniewski L.T., Omarova M., Yu T., Zhang D., Blake D.A., John V., Lvov Y.M. Bacterial proliferation on clay nanotube Pickering emulsions for oil spill bioremediation // Colloids Surf. B. – 2018. – T. 164. – C. 27–33.
3. Velev O.D., Prevo B.G., Bhatt K.H. On-chip manipulation of free droplets // Nature. – 2003. – T. 426. – C. 515–516.
4. Fakhrullin R.F., Lvov Y.M. “Face-lifting” and “make-up" for microorganisms: layer-by-layer polyelectrolyte nanocoating // ACS Nano. – 2012. – T. 6. – C. 4557-4564.
5. Panchal A., Rahman N., Konnova S., Fakhrullin R., Zhang D., Blake D., John V., Ivanov E., Lvov Y., Clay Nanotube Liquid Marbles Enhanced with Inner Biofilm Formation for the Encapsulation and Storage of Bacteria at Room Temperature // ACS Appl. Nano Mater. – 2020, – T. 3. – C. 1263-1271.

ПЕРСПЕКТИВЫ УЛУЧШЕНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И УПРОЩЕНИЯ ПРОИЗВОДСТВА КОМПОЗИТОВ СИСТЕМЫ Al_2O_3- ZrO_2

Котельников Н.Л.

Российская Федерация, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, n.l.kotelnikov@ya.ru

Актуальной проблемой на сегодняшний день в области развития технологий машиностроения является разработка керамических композиционных материалов обладающих высокой твердостью, химической инертностью способных выдерживать длительное воздействие агрессивных сред, высокого давления и температур, с повышенной стойкостью к хрупкому разрушению и трещиностойкостью. Композиты системы диоксид циркония – оксид алюминия обладают уникальным комплексом свойств, высокая прочность на изгиб и трещиностойкость диоксида

циркония в сочетании с химической инертностью и твердостью оксида аллюминия делают их широко востребованными конструкционными и функциональными материалами [1]. Композит Al_2O_3-TiC имеет состав 70% Al_2O_3 и 30% TiC, благодаря высокому модулю упругости и твердости карбида титана обладает повышенной твердостью порядка 22 ГПа, но недостаточной вязкостью разрушения - 4 МПа*м$^{1/2}$. В связи с этим вызывает интерес добавление диоксида циркония и карбида титана, в матрицу оксида алюминия поскольку, это позволит повысить вязкость разрушения композита при сохранении его высокой твердости [1].

Композиты Al_2O_3–ZrO_2–TiC были получены методом горячего прессования в среде аргона при температуре спекания 1500 градусов цельсия, и выдержке 10 минут. Данные об основных механических свойствах и процентном соотношении компонентов полученных композитов представлены в Таблице 1.

Такие материалы используются в различных областях - машиностроении, в авиакосмической промышленности, в изготовлении медицинского инструмента и имплантатов. Однако такая композиционная керамика имеет ряд недостатков: высокая температура спекания, необходимость длительной термообработки или использование таких дорогостоящих процессов, как горячее прессование или плазмо-искровое спекание [2]. В связи, с чем представляется перспективным использование добавок, позволяющих снизить температуру спекания.

Табл. 1 Механические свойства и состав полученных композитов

Al_2O_3, %	ZrO_2, %	TiC, %	Плотность, г/см^3	Теоретическая плотность, г/см^3	Относительная плотность	E, ГПа	Hv, ГПа	K_{1c}, Мпа*м$^{1/2}$
85	10	5	4,03	4,16	0,97	370	18,6	5,04
80	10	10	4,16	4,20	0,99	380	19,8	5,44
70	10	20	4,26	4,29	0,99	385	21,4	5,68
60	10	30	4,36	4,37	0,99	400	19,3	5,16
75	20	5	4,32	4,33	0,99	340	13,3	5,82
70	20	10	4,35	4,38	0,99	344	17,7	5,44
60	20	20	4,44	4,47	0,99	357	16,0	5,41
50	20	30	4,55	4,57	0,99	357	16,5	5,83

Автор работы выражает глубокую благодарность чл.-корр. РАН, проф., заслуженному деятелю науки РФ Баринову С.М., чл.-корр. РАН Комлеву В.С. и всем сотрудникам лаборатории ККМ №20 ИМЕТ РАН.

Список литературы:

1. Савченко Н.Л., Королёв П.В., Мельников А.Г., Саблина Т.Ю., Кульков С.Н. Структура и механические характеристики спеченных композитов на основе ZrO_2-Y_2O_3-Al_2O_3 // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. - 2008. - С.94-99.

2. T. O. Obolkina, M. A. Goldberg, V. V. Smirnova, S. V. Smirnov , D. D. Titov, A. A. Konovalov, E. A. Kudryavtsev, O. S. Antonova, S. M. Barinov, V. S. Komlev. Increasing the Sintering Rate and Strength of ZrO_2–Al_2O_3 Ceramic Materials by Iron Oxide Additions // Inorganic Materials, 2020, Vol. 56, No. 2, pp. 182–189.

ОСОБЕННОСТИ ОДНОСТАДИЙНОГО ФОРМИРОВАНИЯ АСИММЕТРИЧНЫХ КИСЛОРОДОТРАНСПОРТНЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ $Bi_{1,5}Er_{0,5}Ru_2O_7$ и δ-Bi_2O_3

Кульбакин И.В.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН), ivkulbakin@mail.ru

Начиная с пионерской работы Тераоки и др. [1], вот уже 35 лет не иссякает интерес к созданию новых материалов кислородотранспортных мембран, прототипов конструкций и электрохимических устройств на их основе [2]. Так, к настоящему моменту все еще не вполне решена задача разработки оптимального производительного, устойчивого при длительной эксплуатации, при наличии примесей «кислых» (CO_2 и SO_2) газов и при термоциклировании среднетемпературного (730-800 °C) материала селективной по кислороду ионно-транспортной мембраны [3]. Однако важно понимать, что снижение рабочих температур данных мембран обычно

чревато падением их производительности, которую можно сохранить путем создания асимметричных систем на пористой подложке, ответственной за конструкционные свойства. В настоящем докладе будет обсужден подход, позволяющий, минуя стадии послойного формирования пористой подложки, промежуточного пористого и плотного функционального слоев, получить одностадийно асимметричную мембрану на основе $Bi_{1,5}Er_{0,5}Ru_2O_7$ и δ-Bi_2O_3 для производительного и селективного концентрирования кислорода при 730-800 °C.

Автор признателен зав. лаб. функциональной керамики № 31 ИМЕТ РАН д.ф.-м.н. Белоусову В.В. за полезные советы. Работа выполнена при поддержке гранта РНФ, проект № 19-09-00361.

Список литературы:

1. Teraoka Y., Zhang H.-M., Furukawa S., Yamazoe N. Oxygen permeation through perovskite-type oxides // Chem. Lett. 1985. V. 14. P. 1743-1746.
2. Zhu X., Yang W. Mixed conducting ceramic membranes: fundamentals, materials and applications. – Berlin: Springer, 2017. – 367 p.
3. Zhang C., Sunarso J., Liu S. Designing CO_2-resistant oxygen-selective mixed ionic–electronic conducting membranes: guidelines, recent advances, and forward directions // Chem. Soc. Rev. 2017. V. 46. P. 2941-3005.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ КОРУНДА И ОКСИДА ЦИРКОНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

Кутузова В.Е.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН vkutuzova@imet.ac.ru

Композиты на основе оксидов алюминия и циркония, благодаря возможности сочетания в них множества весьма удачных свойств, таких как высокая механическая прочность, трещиностойкость, биосовместимость, термо- и коррозионная стойкость и прочих, являются весьма перспективными, и в настоящее время активно исследуются многими научными коллективами. Их применимость непрерывно расширяется во многих областях промышленности, в качестве материалов изделий технического и медицинского назначения.

Известно, что в процессе модифицирования щелочноземельными элементами (ЩЗЭ) системы Al_2O_3 – ZrO_2, возможно формирование фазы гексаалюминатов, кристаллизующейся в длиннопризматической форме, что позволяет реализовать в подобных композитах сразу два механизма повышения устойчивости к хрупкому разрушению, а именно трансформационное и дисперсионное упрочнение [1-2]. В подобных материалах тетрагональный диоксид циркония выступает как фаза, обеспечивающая трансформационное упрочнение материала. Данный вид упрочнения осуществляется за счет инициации фазового перехода мартенситного типа тетрагональной модификации ZrO_2 в моноклинную модификацию, сопровождающегося локальным увеличением объёма и давления, что стабилизирует микротрещину и значительно увеличивает прочность и вязкость разрушения таких керамик. Фазы гексаалюминатов ЩЗЭ, кристаллизующиеся в удлиненной форме, выступают дополнительными концентраторами напряжений при распространении трещин и провоцируют изменение траектории распространяющихся трещин, обеспечивая осуществление дисперсионного упрочнения.

Целью данной работы стало изучение влияния модифицирования катионами ЩЗЭ на структуру и свойства композитов системы TZP — Al_2O_3.

В работе изучены базовый состав Al_2O_3 — ZrO_2(Yb–TZP) и составы, модифицированные катионами кальция, бария и стронция. Исходные порошки получали в процессе золь-гель синтеза соответствующих гидрогелей при использовании 1 М растворов солей [3].

Использовались методы рентгенофазового анализа, низкотемпературной адсорбции – десорбции азота и электронной микроскопии. Предел прочности при изгибе определяли методом трехточечного изгиба на универсальной испытательной машине Instron 5581. Коэффициент трещиностойкости K_{1c} определяли, используя метод предварительно нанесенных надрезов.

В таблице 1 представлены размерные характеристики порошков систем TZP — Al_2O_3, модифицированных оксидами кальция, бария и стронция. Образцы обозначены по составу – AlZrYbCa, AlZrYbSr, AlZrYbBa, AlZrYSr. Результаты представлены в таблице.

Таб. 1. Размерные характеристики порошков, термообработанных при 950°C

Образец	AlZrYbCa	AlZrYbSr	AlZrYbBa	AlZrYb

Sуд., $м^2/г \pm 1$	54	54	53	52
П.общ., $см^3/г$	22	22	23	22

Полученные порошки обладают высокими значениями удельной поверхности, являются активными к спеканию.

После спекания при температуре 1650°С образцы композитов имели относительную плотность 99% от теоретического значения при отсутствии открытой пористости. Керамические характеристики и прочностные свойства полученных образцов представлены в таблице 2.

Табл. 2. Керамические характеристики спеченных образцов композитов

Образец	AlZrYbCa	AlZrYbSr	AlZrYbBa	AlZrYb
П откр.%	0,05	0,05	0,17	0,10
Р, %	99,0	98,7	97,0	99,1
$\sigma_{изг}$, МПа	400	600	540	520
$К_{1с}$, $Мпа*м^{-1/2}$	6,4	9,2	7,4	9,8

П откр. – открытая пористость; Р – степень спекания.

Полученные керамические материалы имеют плотность, близкую к теоретической.

Фазовый состав всех образцов представлен двумя основными фазами: твердым раствором на основе ZrO_2 тетрагональной структуры и корундом. В образцах, модифицированных оксидами стронция и кальция, дополнительно идентифицируются фазы гексаалюминатов стронция и кальция, соответственно.

Выражаю благодарность за помощь в выполнении работы сотрудникам ИМЕТ РАН Подзоровой Л.И., Сиротинкину В.П., Антоновой О.А., Ильичевой А.А., Пеньковой О.И., Коновалову А.А., Баикину А.А., Михайлиной Н.А.

Список литературы:

1. Podzorova L.I., Ilicheva A.A., Kutuzova V.E., Penkova O.I., Antonova O.S., Baikin A.S., and Konovalov A.A. (2019). Microstructure and resistance to brittle fracture of Al_2O_3-(Ce-TZP) system composites. Applied Solid State Chemistry, (3), 36-40.

2. Podzorova L.I., Il'Icheva A.A., Pen'kova O.I., Antonova O.S., Baikin A.S., and Konovalov A.A. (2019). Al_2O_3-based ceramic composites with a high brittle fracture resistance. // Inorganic Materials, 55(6), 628-633.

3. Кутузова В.Е., Подзорова Л.И., Ильичёва А.А., Коновалов А.А., Михайлина Н.А., Пенькова О.И., Каплан М.А. Золь-гель синтез порошков системы ZrO_2–CeO_2–Al_2O_3, модифицированных трёхвалентными катионами // Тезисы докладов Пятой международной конференции стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем «Золь-гель 2018», Санкт-Петербург, с.74-75.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНОГО Al_2O_3 РАЗЛИЧНОГО ФАЗОВОГО СОСТАВА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА ОБРАТНОГО ГЕТЕРОФАЗНОГО ОСАЖДЕНИЯ

Леонова Ю.О.

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

Сегодня все больше компаний работают в направлении развития нанотехнологии [1]. По своим свойствам наноматериалы превосходят аналогичные традиционные материалы, а в ряде случаев их свойства уникальны. Нанодисперсные оксиды металлов применяются в химической промышленности [2], медицине, косметике, радиоэлектронике, сельском хозяйстве, их также используют при создании новых функциональных материалов со специальными магнитными, электрическими, оптическими свойствами, или при модификации полимерных материалов в качестве наполнителей полимеров для повышения основных показателей, таких как: механических, физико-химических, химических и т.д. [3].

Структура и дисперсность наноматериалов зависит от способа их получения [3]. Метод осаждения в жидких средах является наиболее простым методом получения оксидных порошков. Предпочтение следует отнести к методам химического осаждения насыщенных растворов солей с

образованием твердых растворов осаждаемых соединений, с последующим синтезом при высоких температурах.

В данной работе получение наноразмерного порошка оксида алюминия осуществлялось методом обратного гетерофазного осаждения. Навески нитрата алюминия растворяли в дистиллированной воде и кипятили раствор до насыщенного состояния. Полученный раствор распыляли в осадитель. В качестве осадителя взят 10-ти кратный избыток аммиака.

Далее осадок промывали дистиллированной водой и этиловым спиртом, затем отфильтровывали и сушили в течении нескольких часов.

Синтез оксидов производился в печи с нагревателями из карбида кремния в корундовых тиглях в течении 2 часов при различных температурных режимах: 400, 600, 800, 1000 и 1200 ^{O}C.

Синтезированный порошок, состоящий из наночастиц оксида алюминия, представлял собой агломераты размером 0,5-1 мкм, и требовал дополнительного помола.

Помол проводили в планетарной мельнице в тефлоновых барабанах в среде спирта, мелющие тела – шары из диоксида циркония диаметром 2 мм. Затем порошок высушивали в сушильном шкафу в фарфоровых чашках и протирали через капроновое сито с сеткой N0063.

В результате работы был получен наноразмерный порошок Al_2O_3.

Далее были проведены исследования фазового состава порошков синтезированных в интервале температур от 400 до 1200 ^{O}C, который показал, что с изменением температурного режима синтеза, фазовый состав порошка изменяется.

Порошок, синтезированный при температуре 400 ^{O}C, представлял собой γ-Al_2O_3 двух модификаций, отличающихся между собой параметрами кубической кристаллической решетки. В первом случае a=8,04625 Å (около 55,3% от общего объема образца), во втором – a=3,94298 Å (44,7% от объема образца).

После термической обработки при 600 ^{O}C происходит увеличение объемной доли фазы γ-Al_2O_3 с кубической кристаллической решеткой и параметром a=8,00763 Å и составляет 64,9 %, а при 800 ^{O}C объемная доля той же разновидности γ-Al_2O_3 возрастает до 66%.

Однако после синтеза при 1000 ^{O}C, объемная доля обоих разновидностей γ-Al_2O_3 снижается до 23,1% (a=7,95485 Å) и 14,8% (a=3,94958 Å), и происходит образование моноклинной кристаллической решетки фазы θ-Al_2O_3 (62,1% от объема).

После термической обработки при температуре 1200^{O}C, видно, что обе разновидности фазы γ-Al_2O_3, а также фаза θ-Al_2O_3 полностью переходят в фазу α-Al_2O_3 – корунд (100% от объема).

По результатам проведенных исследований можно сделать вывод, что выбор температурного режима синтеза порошка Al_2O_3 в диапазоне от 400 до 800 ^{O}C позволяет получать порошок γ-Al_2O_3, а также влиять на размер кубической кристаллической решетки данной фазы. Повышение температуры синтеза до 1200 ^{O}C позволяет получить α-Al_2O_3.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении экспериментов и обсуждения полученных результатов к.т.н. М.А. Севостьянову, Н.А. Поповой и к.т.н. А.С. Лысенкову.

Список литературы

1. Нанотехнологии в керамике: монография. В 2 ч. Ч. 1. Наночастицы / В. В. Морозов, Э. П. Сысоев; Владим. гос. ун-т. – Владимир: Изд-во Владим. гос. ун-та, 2010. – 276 с.
2. Касьянова Л. З., Каримов О. Х., Каримов Э. Х. Регулирование физико-химических свойств термоактивированного тригидрата алюминия // Баш. хим. ж.. 2014. №3.
3. Петрова Е. В., Дресвянников А. Ф., Цыганова М. А., Губайдуллина А. М., Власов В. В., Исламова Г. Г. Наноразмерные частицы гидроксидов и оксидов алюминия, полученные электрохимическим и химическим способами // Вестник Казанского технологического университета. 2008. №6.

ВЛИЯНИЕ ОКСИДА МАРГАНЦА И СИЛИКАТА НАТРИЯ НА ТЕМПЕРАТУРУ СПЕКАНИЯ И СВОЙСТВА КЕРАМИКИ СИСТЕМЫ 3Y-TZP-Al_2O_3

Оболкина Т.О.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова РАН, tobolkina@imet.ac.ru

Композиционные керамические материалы системы ZrO_2-Al_2O_3 одни из немногих материалов, которые удовлетворяют требованиям современного эндопротезирования: сочетание биоинертности с высокими механическими характеристиками (прочность при изгибе, трещиностойкость, износостойкость). Производство изделий из данной керамики имеет

существенные ограничения, высокая температура спекания 1600-1750 °С, приходится применять дорогостоящие и энергоёмкие методы спекания такие как горячее, изостатическое прессования. Таким образом, актуальной задачей является разработка составов низкотемпературных керамических материалов системы ZrO_2-Al_2O_3.

Введение добавок является одним из эффективных вариантов снижения температуры спекания циркониевых керамических материалов. В работе [1] рассмотрено влияние оксидных добавок на температуру спекания. Также особый интерес среди спекающих добавок представляют добавки, образующие расплав. Спекание таких материалов проходит по жидкофазному механизму, главным преимуществом которого является возможность существенного снижения температуры.

В работе исследовано влияние введения Mn^{4+}, формирующего оксид марганца, способствующего спеканию за счет образования дефектов кристаллической решетки, и на основе комплекса из оксида марганца и силиката натрия, образующих низкотемпературные расплавы на спекание и свойства керамики 3Y-TZP -Al_2O_3 (содержание Al_2O_3 в композите составляло до 10 масс.%) керамики.

Керамический порошок системы 3Y-TZP -Al_2O_3 получали химическим методом соосаждения из растворов солей с последующим измельчением в планетарной мельнице и прокаливанием при 650 ºС. Формование образцов проводили в металлической пресс-форме методом одноосного прессования при давлении 100 МПа. Формованные образцы обжигали в печи в воздушной атмосфере в интервале температур 1250-1550 ºС.

Полученные материалы исследовали методом рентгенофазового анализа (прибор Дифрей 401) с использованием CrKα излучения, микроструктуру образцов изучали методом растровой электронной микроскопии РЭМ (Tescan Vega II). Прочность материалов при трехточечном изгибе определяли на разрывной машине Instron 3382, статистика по 5 образцам. Микротвердость образцов определяли на микротвердомере 401/402-MVD. Трещиностойкость определяли по геометрическим размерам отпечатка в соответствии с формулой (1).

$$K_{1c}=0{,}016(E/H)^{1/2}Pc^{-3/2}, \quad (1)$$

где: E – модуль Юнга, H – микротвердость, P – прикладываемая нагрузка,
c – среднее расстояние от центра отпечатка до конца трещины.

Введение в композиционный материал 3Y-TZP-10 масс.%Al_2O_3 оксида марганца в количестве 0,33 и 1 мол.% (по катиону Mn^{4+}) стабилизирует высокопрочную фазу ZrO_2 в тетрагональной модификации t-ZrO_2 при спекании 1450 ºС.

Керамические материалы 3Y-TZP -10 масс.%Al_2O_3 спеченные при 1400°С характеризовались прочностью 402±20 МПа и микротвердостью 6,4±0,1 ГПа, при 1450°С, характеризовались средней величиной прочности - 530±27 МПа. За счет достижения плотноспеченного состояния при 1450 °С и стабилизации t- ZrO_2, для введение Mn^{4+} способствовало существенному росту прочности и микротвердости спеченных керамических материалов 3Y-TZP -10 масс.%Al_2O . Так, прочность при изгибе 850±20 МПа, микротвердость 11,2 ГПа для состава 3Y-TZP-10 масс.% Al_2O_3-1%Mn^{4+} при 1450°С.

Согласно измерению пористости материалов, для системы 3Y-TZP-Al_2O_3 введение комплексной добавки, содержащей катионы Mn^{4+} и $Na_2Si_2O_5$, оказывало существенное влияние микроструктуру и открытую пористость образцов – уже при 1250 °С материалы характеризуются однородной плотной микроструктурой и пористостью менее 1%. Спеченная керамика 3Y-TZP -10 масс.%Al_2O_3, содержащая комплексную добавку, при 1250 ºС характеризовалась прочностью при изгибе 427±13 МПа, микротвердостью 9,2±0,1 ГПа и трещиностойкостью до 5,1 МПа·м$^{1/2}$. Повышение температуры спекания до 1300 ºС приводит к росту прочности до 498±18 МПа и микротвердости до 9,9±0,1 ГПа.

Автор работы выражает глубокую благодарность чл.-корр. РАН, проф., заслуженному деятелю науки РФ Баринову С.М., научному руководителю к.т.н. Гольдберг М.А. и всем сотрудникам лаборатории ККМ №20 ИМЕТ РАН.

Работа выполнена в рамках государственного задания №075-00947-20-00.

Список литературы:

1. Flegler A. J. et al. Cubic yttria stabilized zirconia sintering additive impacts: A comparative study //Ceramics International. – 2014. – Т. 40. – №. 10. – С. 16323-16335.

РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ И СРЕДСТВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОПТИМАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ ТЕХНОЛОГИИ ОБРАБОТКИ КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ МЕТРИЧЕСКИХ ПРОСТРАНСТВ МУЛЬТИМНОЖЕСТВ

Проничкин С.В.

Россия, Федеральный исследовательский центр «Информатика и управление» Российской академии наук, pronichkin@mail.ru

Современная промышленность применяет для обработки керамических материалов различные технологии, которые можно разделить на два больших класса [1, 2, 3]: механические и физико-механические.

В настоящее время наибольшее распространение получили технологии на основе механического способа обработки, такие как скалывание, резание и ударное разрушение, которые до настоящего времени являются наиболее распространенными.

Среди физико-технических способов обработки керамических материалов нашли широкое применение технологии обработки термореактивными газовыми горелками, токами высокой частоты, высокоскоростной водяной струей и плазменного разрушения.

Электроэрозионная обработка (ЭО), также известная как искровая обработка, искровая эрозия, представляет собой процесс изготовления металла, при котором желаемая форма получается с помощью электрических разрядов (искр). ЭО - это управляемый процесс эрозии металла, при котором металл удаляется с помощью электрической искры, применяемой в качестве режущего инструмента. Такой бесконтактный процесс полностью снижает механическое напряжение и вибрацию во время обработки [4]. Композиционные материалы с керамической матрицей более эффективны и долговечны, чем обычные металлы и их сплавы [5]. Большинство керамических композиционных материалов по своей природе не проводят электрический ток [6]. Керамические композиты, полученные методом спекания с помощью искровой плазмы и горячим прессованием, обладают диапазоном высоких температур [7]. Для обработки очень твердых материалов медь является лучшим электродом [8]. Задача выбора параметров ЭО керамических композитов с использованием медного электрода является многокритериальной. Предлагается использовать следующие параметры: сила тока; напряжение искрового разрядника; продолжительность импульса; длительность паузы обработки. В качестве технологических критериев ЭО используются: скорость стирания материала, скорость стирания электрода и шероховатость обработанной поверхности. Для определения взаимосвязи между различными входными параметрами обработки и их откликами по критериям, а также идентификации значимости связанных факторов предлагается использовать набор статистических и математических процедур эмпирического моделирования, а именно метод расчёта на основе поверхности отклика. Метод состоит из шести шагов: определение входных параметров и выходных характеристик, выбор плана эксперимента, проведение регрессионного анализа с помощью квадратичной модели, проведение дисперсионного анализа для оценки параметров и их корреляции, которая существенно влияет на отклик модели, оценка квадратичной модели, многокритериальная оптимизация параметров, проведение подтверждающего эксперимента и проверка ожидаемых характеристик производительности.

В качестве методологической основы многокритериальной оптимизации параметров ЭО предлагается использовать метод агрегирования и ранжирования альтернатив относительно многопризнаковых идеальных ситуаций. Метод позволяет выбрать оптимальное решение среди большого количества альтернатив, которые имеют наибольшее расстояние от наихудшего решения и кратчайшее расстояние к наилучшего решения. Все выходные факторы классифицируются как полезные, то есть чем выше значение - тем лучше. В качестве математического обеспечения обработки результатов эксперимента предлагается использовать мультимножества [9, 10, 11]. Теоретическая модель мультимножества наиболее подходит для структуризации и анализа совокупности вариантов, которые описываются многими признаками, а также могут присутствовать в нескольких версиях. Оценка технологии ЭО керамических композитов представляется как совокупность групп элементов $Ai = \left\{ r_{Ai}(x) \circ x \middle| x \in X, r_{Ai} \in Z_+ \right\}$, где $r_{Ai} : X \to Z_+ = \{0,1,2,\ldots\}$ - функция кратности мультимножества, определяющая число вхождений параметров $x_j \in X$ в мультимножество Ai, по результатам i-го эксперимента. Предлагается использовать совместно значения коэффициентов согласованности для конкретного эксперимента, и стремиться к их суммарной максимизации в то же время, чтобы согласованность результатов эксперимента не

сильно отличалась. Необходимо каждый набор параметров ЭО керамических композитов представить в виде мультимножества $Ai = \left\{ r_{Ai}(x_1^1) \circ x_1^1, \ldots, r_{Ai}(x_1^{h1}) \circ x_1^{h1}, \ldots, r_{Ai}(x_m^1) \circ x_m^1, \ldots, r_{Ai}(x_m^{hm}) \circ x_m^{hm} \right\}$. Задать наилучшие и наихудшие опорные параметры в виде мультимножеств A^+ и A^-. Задать расстояние между параметрами технологии ЭО керамических композитов $d(A,B) = m(A \Delta B) = \sum_{s=1}^{m} w_s \sum_{e_s=1}^{h_s} \left| r_A(x_s^{es}) - r_B(x_s^{es}) \right|$. Упорядочить варианты по увеличению расстояния от наилучшего решения A^+. Вариант параметров технологии ЭО керамических композитов A_i считается предпочтительнее варианта параметров технологии ЭО керамических композитов A_j $(A_i \succ A_j)$, если $d(A^+, A_i) < d(A^+, A_j)$. Разработано программное обеспечение, реализующее описанные подходы. Определены оптимальные параметры технологии ЭО керамических композитов для улучшения всех критериев, и на основе значения индекса близости к наилучшему решению $l^+(A_i) = d(A^+, A_i) / \left[d(A^+, A_i) + d(A^-, A_i) \right]$ проранжированы альтернативы.

Разработанное математическое и программное обеспечение применялось для решения задачи выбора наилучших параметров технологии ЭО для обработки функциональных керамических композитов. Применение предлагаемого математического и программного обеспечения на основе метрических пространств мультимножеств позволяет более адекватно, чем в случае применения существующих подходов, структурировать и провести анализ совокупности параметров технологии ЭО керамических композитов, которые описываются многими признаками и присутствуют в нескольких версиях.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-01-00149.

Список литературы:

1. Singh B., Goel R. Engineering Rock Mass Classification. – NY: Wiley, 2011, P. 365.
2. Ulusay R. The ISRM suggested methods for rock characterization, testing and monitoring. - NY: Springer, 2015, P. 280.
3. Zhu H., Li X., Zhuang X. Recent advances of digitization in rock mechanics and rock engineering. Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering, Vol. 3, - 2011, P. 220–233.
4. Suzuki T., Kobayashi S. Mechanisms of TiC layer formation on high speed steel by a single pulse in electrical discharge machining. Electrochimica Acta, Vol. 114, - 2013, P. 844–850.
5. Mansour R., Maillet E., Morscher G. Monitoring interlaminar crack growth in ceramic matrix composites using electrical resistance. Scripta Materialia, Vol. 98, - 2015, P. 9–12.
6. Fuertes V., Cabrera M., Seores J. Hierarchical micro-nanostructured albite-based glass-ceramic for high dielectric strength insulators. Journal of the European Ceramic Society, Vol. 38, - 2018, P. 2759–2766.
7. Seifert M., Motz G. Synthesis and high-temperature oxidation of a polymer-derived Mo-SiN based ceramic composite. Journal of the European Ceramic Society, Vol. 36, - 2016, P. 3601–3606.
8. Alami A., Aokal K. Facile preparation of graphene coated copper electrodes via centrifugal milling for capacitive deionization applications. Desalination, Vol. 446, - 2018, P. 51–58.
9. Girish K. Multiset topologies induced by multiset relations. Information Sciences, Vol. 188, - 2012. P. 298–313.
10. John S. Relations and functions in multiset context. Information Sciences, Vol. 179, - 2009, P. 758–768.
11. Meagher K., Purdy A. Intersection theorems for multisets. European Journal of Combinatorics, Vol. 52, - 2016, P. 120–135.

СОЗДАНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ НИТРИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ Zr, V, Ta

Рубцов И.Д.

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, г Москва, Россия

Целью данной работы является создание керамических термопар методом окислительного конструирования [1] и определение их качественных характеристик.

Керамические нитридные материалы обладают высокими температурами плавления, обладают высокой электропроводимостью, что делает перспективным использование керамики в качестве термопар [2].

В основе большинства известных способов получения керамических материалов лежат процессы спекания порошков. Устройство термопары предполагает наличие спая, изготовить который классическими методами создания керамики очень трудно. Поэтому был выбран подход окислительного конструирования, заключающийся в резистивном нагревании заготовки в окислительной атмосфере. Заготовка представляла из себя соответствующую металлическую термопару из переходных металлов подгруппы ванадия и титана [3].

В процессе работы была подтверждена возможность синтеза керамических термопар на основе нитридов переходных металлов Zr, V и Ta окислительным конструированием.

Также проведена контролируемая нитридизация биметаллических пластин систем V-Ta и V-Zr, включая область спая в месте контакта (рисунок 1). Керамические нитриды сохраняют форму исходных металлов.

Полученные термопары проявляют термоэлектрические свойства (рисунок 2).

Для синтезированных термопар определены коэффициенты термоэлектрического преобразования.

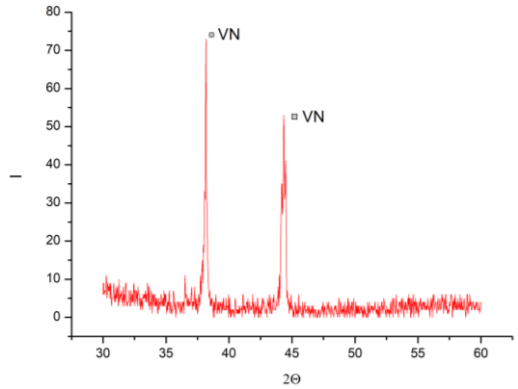


Рис. 1 — Рентгенограммы порошка VN

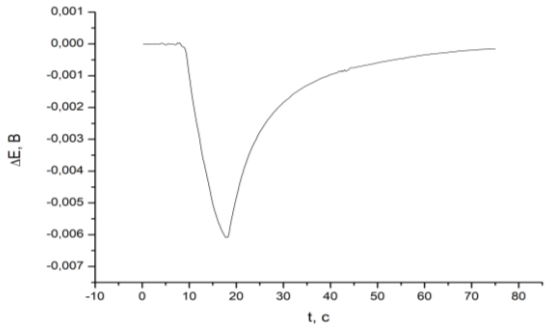


Рис. 2 - Кратковременное нагревание термопары VN-ZrN при 975°C

ВЫРАЖЕНИЕ БЛАГОДАРНОСТИ:
К.х.н. Ковалеву И.А., Кочанову Г.П., к.т.н. Чернявскому А.С., академику Солнцеву К.А.

Список литературы:

1. Солнцев К.А., Шусторович Е.М., Буслаев Ю.А. Окислительное конструирование тонкостенной керамики // Доклады академии наук. 2001. том 378, № 4, с. 492-499.
2. Шокодько А.В. Окислительное конструирование компактных керамик на основе нитридов V, Nb, Ta и Ti. Диссертация на соискание учёной степени кандидата технических наук. М. 2018, 119 с.
3. Бурков А.Т., Федотов А.И., Касьянов А.А., Пантелеев Р.И., Накама Т. Методы и устройства измерения термоЭДС и электропроводности термоэлектрических материалов при высоких температурах // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2015. Том 15. № 2. С. 173–195.

СИНТЕЗ ПОРОШКОВ МЕДЬ-ЗАМЕЩЁННЫХ ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТОВ

Рыжов А.П.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН), R_alex94@mail.ru

Большая часть костной ткани – около 2/3 – состоит из неорганических веществ, главным образом из солей кальция. Фосфаты кальция, такие как гидроксиапатит и трикальцийфосфат (ТКФ) перспективны в качестве материалов, применяемых при лечении заболеваний костной ткани. Однако из-за недостаточно быстрой скорости резорбции ТКФ, а также для придания материалу дополнительных антибактериальных свойств в структуру вводились медь, в качестве иона-заместителя.

Цель исследования состояла в синтезе [1] медь-замещенных трикальцийфосфатов (CuТКФ) с различным содержанием меди методом осаждения медь-содержащих аморфных фосфатов кальция (АФК) из растворов солей с последующей кальцинацией АФК и исследовании продуктов синтеза медь-содержащих ТКФ методами РФА, ИК, ЭПР спектроскопии.

По данным проведённого элементного анализа, содержание меди в CuТКФ составило 0,30% масс. для степени замещения 0,1 (0,1CuТКФ) и 0,03% масс. для степени замещения 0,01 (0,01CuТКФ), что существенно занижено, по сравнению с рассчитанным для брутто-формул – $Ca_{2,99}Cu_{0,01}(PO_4)_2$ и $Ca_{2,9}Cu_{0,1}(PO_4)_2$, соответственно (табл.1)

Методами РФА установлено, что медь-содержащие трикальцийфосфаты имеют структуру витлокита, ИК спектроскопические исследования подтверждают данный вывод.

Обнаруженная в ИК спектрах полоса поглощения в области 1600 $см^{-1}$ отнесена к колебаниям карбонатных групп. Карбонат-ионы входят в состав медь-замещенного ТКФ в процессе синтеза, причем молекулы CO^2, входящие в состав соединений, включаются из атмосферы воздуха, в которой проводился синтез.

Параметры ОКР, рассчитанные для ТКФ и медь-содержащих ТКФ, подтверждают предположение о вхождении ионов меди с структуру ТКФ, при этом происходит частичное изовалентное замещение ионов кальция ионами меди.

Табл. 1. – Данные элементного анализа для синтезированных CuТКФ

№ п/п	Обозначение соединения	Содержание меди, % масс.	
		Найдено по данным анализа	Вычислено для брутто-формулы
1	0,1CuТКФ	0,3	2,04
2	0,01CuТКФ	0,03	0,20

Термическая устойчивость медь-замещенных трикальцийфосфатов ниже по сравнению с термической устойчивостью незамещённого трикальцийфосфата, что подтверждает предположение о дестабилизирующем влиянии ионов меди на кристаллическую решетку ТКФ.

Результаты ЭПР спектроскопии подтверждают внедрение ионов меди Cu^{2+} в структуру кристаллической решетки ТКФ. Пропорциональный рост интегральной интенсивности спектров поглощения CuТКФ говорит об успешном химическом синтезе ТКФ с большей концентрации меди.

Синтезированные порошки медьсодержащих ТКФ могут использоваться для получения керамических материалов, цементов, а также композиционных материалов на основе полимеров.

Выражение благодарности

Автор благодарит зав. лаб. №20 ИМЕТ РАН чл.-корр РАН, проф. С.М. Баринова, а также сотрудников лаб.№ 20 – в.н.с. к.х.н. Фадееву И.В. и с.н.с. к.т.н. Фомина А.С. за помощь в проведении экспериментов и обсуждение полученных результатов.

Работа выполнена в рамках госзадания № 075-00746-20-00.

Список литературы:

1. Фадеева И.В., Гафуров М. Р., Филиппов Я. Ю., Давыдова Г. А. и др. // Доклады академии наук. 2016. Т.471. С.682-685.
2. Петракова, Н. В. // Четвертый междисциплинарный научный форум с международным участием" Новые материалы и перспективные технологии". 2018.
3. Чайкина, М.В., Булина Н.В., Винокурова О.Б. и др. // Химия в интересах устойчивого развития 2020. Т.28. С.73-78.

ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ МОЩНОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ЯЧЕЕК НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОЛИТА С ЖИДКОКАНАЛЬНОЙ ЗЕРНОГРАНИЧНОЙ СТРУКТУРОЙ

Седов М.С.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН), distreldb@gmail.com

Продолжает активно развиваться концепция среднетемпературного расплавно-оксидного топливного элемента (СТ-РОТЭ) [1], сочетающего преимущества как твердооксидного топливного элемента с кислородом воздуха в качестве катодного газа, так и расплавно-карбонатного топливного элемента, в котором жидкие электролиты имеют высокие значения проводимости [2]. В

рамках этой концепции был разработан газоплотный электролит δ-Bi_2O_3-0,2 мас.% B_2O_3 с жидкоканальной зернограничной структурой, обладающий высокой ионной проводимостью по кислороду ~ 2 См/см при 750 °С [3]. Однако, наряду с достоинствами (высокая ионная проводимость, газоплотность и пластичность), данный материал электролита имеет существенный недостаток – термодинамическая неустойчивость в восстановительной среде (H_2 или CO). Для решения этой проблемы была предложена идея создания двухслойных электролитов с внешним инертным слоем, защищающим оксид висмута от разложения [4]. Однако, поскольку в начальном эксперименте толщина защитного слоя имела сравнительно высокие значения, это негативно влияло на результирующую удельную мощность топливного элемента, составившую всего 10 мВт/см^2. Чтобы увеличить мощность топливного элемента, в рамках данной работы осуществлялось нанесение тонкопленочного электролита 8YSZ на пористый анод 8YSZ – 60 масс.% NiO (8YSZ/NiO). Была отработана технология нанесения тонких пленок 8YSZ (порядка 10 мкм) на пористый анод методом аэрозольного напыления. Измерение ЭДС, стационарных нагрузочных вольтамперных характеристик и поляризационного сопротивления единичного топливного элемента «анод 8YSZ/NiO || двухслойный электролит 8YSZ || Bi_2O_3-0,15 масс. % B_2O_3|| катод $Bi_2Ru_2O_7$» проводили при 750 °С, расход анодной газовой смеси He-20 об.% H_2 варьировали в диапазоне 5-50 мл/мин. Установлено, что тонкая пленка 8YSZ уменьшила сопротивление электрохимической ячейки, что, в свою очередь, позволило повысить значения удельной мощности до 70 мВт/см^2.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю - заведующему лабораторией функциональной керамики № 31 д.ф.-м.н. Белоусову В.В. и всем сотрудникам лаборатории.

Список литературы:

1. V.V. Belousov, S.V. Fedorov, Fuel Cells 2016, 16, 401.
2. V.V. Belousov, Acc. Chem. Res. 2017, 50, 273.
3. V.V Belousov, S.V. Fedorov, Chem. Commun. 2017, 53, 565.
4. S.V. Fedorov, M.S. Sedov, V.V. Belousov, ACS Appl. Energy Mater. 2019, 2, 6860.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В КЕРАМИКЕ НА ОСНОВЕ НИТРИДА ЦИРКОНИЯ В ПРОЦЕССЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ НИТРИДИЗАЦИИ

Ковалев И.А.

Институт металлургии и материаловедения им.АА.Байкова РАН, гМосква, Россия.
vankovalskij@mail.ru

Традиционные способы получение массивных изделий из нитридов металлов основываются, как правило, на предварительном формовании из порошков нитридов и их последующего спекания; либо на компактировании изделий из порошков металлов с последующим азотированием [1–2]. Такие способы, несмотря на широкое распространение, имеют множество недостатков: высокая стоимость порошков металлов и их нитридов, их высокие абразивные свойства, высокие требования к чистоте, гранулометрии и фазовому составу порошков прекурсоров, трудность компактирования и формования изделий сложной геометрии, высокие температуры спекания.

Подход окислительного конструирования позволяет создавать керамические изделия самых разнообразных форм прямым одностадийным окислением металлических заготовок [3] в том числе проводить процесс нитридизации выше температуры плавления металла [4] благодаря формированию на начальном этапе оболочки из тугоплавкого слоя нитрида. При этом синтез керамики проходит через стадии образования гетероструктур типа $Zr_{тв.\ р\text{-}р}/ZrN_{1-x}/ZrN$ [5–6].

Исходные цирконий и азот содержат примеси, состав и количество которых соответствует химической квалификации реактива, могущие оказать влияние на состав и свойства синтезируемой керамики. Целью данной работы является изучение распределения примесных фаз, образующихся в процессе высокотемпературной нитридизации циркония.

В качестве исходного материала был использован цирконий марки Э-110 (ТУ 95.166-83) в виде фольги толщиной 0,30 мм и прутка диаметром 4.0 мм. Нитридизацию циркония проводили при температуре 2400 °С в атмосфере азота классификации “ос. ч.”, 99,999% чистоты. Морфология поверхности поперечных сколов исследована методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) (микроскопы Carl Zeiss с системами энергодисперсионного микроанализа фирмы Oxford Instruments: LEO 1420, с INCA Energy 300; LEO 430i с ISIS 300; CrossBeam 1540EsB, с INCA Energy 350XT).

Дифрактограммы, характеризующие исходную структуру металлического проката циркоия и синтезированную керамику нитрида циркония, приведены на рисунке 1. Из них следует, что в рамках данного анализа после полного процесса нитридизации поверхность и объем керамики, состоят исключительно из стехиометричного нитрида циркония ZrN (дифрактограммы 2 и 3).

Из данных РЭМ во внешнем слое стехиометрического ZrN толщиной около 400 мкм по границам зерен, составляющих слой нитрида, дефектов в виде пор и включений обнаружено не было. На поперечном сколе находящегося под ним слоя нитрида циркония (толщиной ~1200 мкм), имеющего недостаток по азоту 2-12 ат. % [5-6], обнаружена зернограничная сегрегация примесной фазы (рисунок 2). Характер распределения объемных включений по поверхности скола указывает на межзеренное разрушение нитрида в процессе получения скола, а локальный элементный анализ позволяет идентифицировать примесную фазу как оксид циркония.

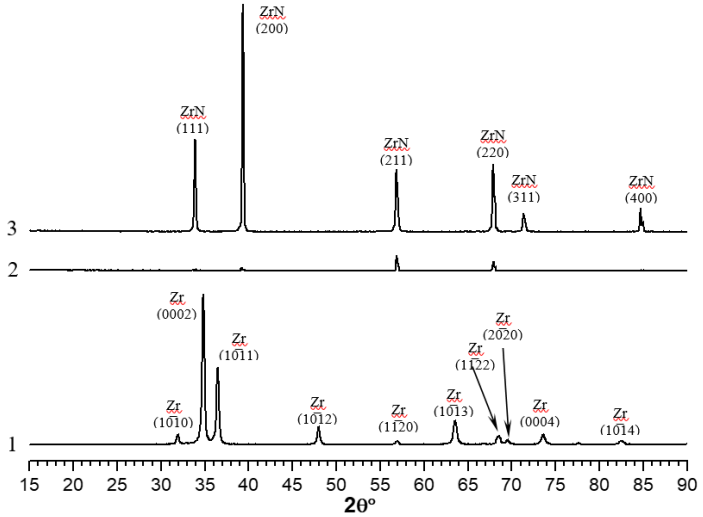
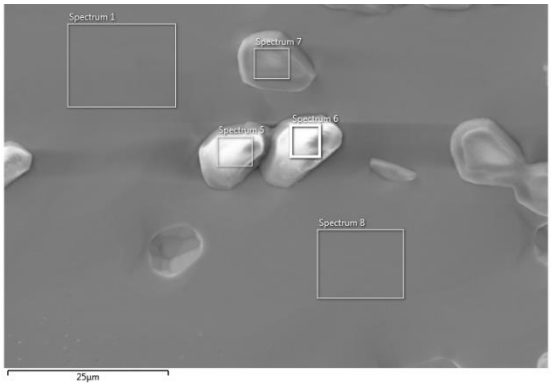


Рис. 1 – Дифрактограммы исследуемых образцов: *1* – исходный цирконий; *2* – поверхность нитрида циркония; *3* – порошковая проба нитрида циркония.

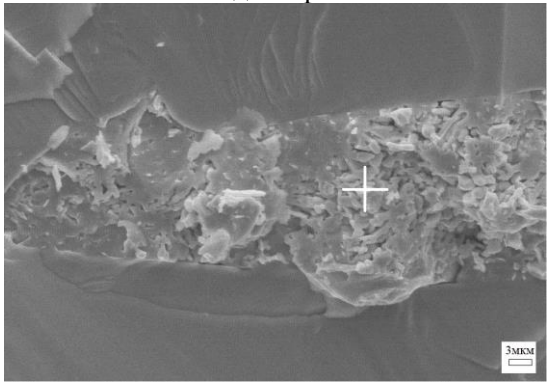
В процессе нитридизации циркония примеси, содержащиеся в исходном металле и азоте, образуют самостоятельные фазы. Локализация примесных фаз определяется структурой нитридной керамики.



Spectrum	N	O	Zr
Spectrum 1	14.87	0.93	84.20
Spectrum 5	5.88	40.04	54.07
Spectrum 6	0.00	42.72	57.28
Spectrum 7	2.10	30.55	67.35
Spectrum 8	13.59	2.23	84.19

*Весовые %

Рис. 2 - Оксидная фаза в объеме нестехиометрического нитрида циркония.



Элементы	Atomic, %
N	83.96
Al	0.97
Si	1.10
Fe	3.57
Zr	3.82
Nb	6.58
Total	100.00

Рис. 3 – Микрофотография поверхности скола нитрида циркония, полученного с выраженной локализацией примесных элементов вблизи макродефекта.

При температуре выше температуры плавления металла образуется жидкая фаза, которая удерживается в объеме образца слоем чистого тугоплавкого стехиометрического нитрида. С появлением расплава внутри нитридной оболочки образование нитрида происходит как в жидкой фазе, так и на внутренней поверхности внешнего слоя нитрида, что приводит к росту толщины чистого нитрида и повышению концентрации примесей в расплаве (в области α-твердого раствора). В процессе рекристаллизации с формированием крупнозеренной структуры нитрида происходит вытеснение примесных фаз. При том все примесные фазы концентрируются по границам зерен и в областях макродефектов структуры (рисунок 3).

Работа выполнена в рамках проекта РНФ №20-13-00392 «Разработка фундаментальных основ нового технологического процесса синтеза нитридной керамики на основе твердых растворов Zr-U и Zr-Nb».

Выражаю благодарность академику Солнцеву К.А., Шевцову С.В., Чернявскому А.С., Воркачеву К.Г., Ашмарину А.А. и всем остальным сотрудникам лаборатории №4 НТК ИМЕТ РАН.

Список литературы:

1. Светлов И. Л. и др. Высокотемпературные ниобиевые композиты, упрочненные силицидами ниобия //Журнал функциональных материалов. – 2007. – Т. 1. – №. 2. – С. 48.
2. González-Gutiérrez J., Stringari G. B., Emri I. Powder injection molding of metal and ceramic parts //Some Critical Issues for Injection Molding. – InTech, 2012.
3. Солнцев К.А., Шусторович Е.М., Буслаев Ю.А. Окислительное конструирование тонкостенной керамики // Докл. РАН. 2001. Т. 378. № 4. С. 492–499.
4. Кузнецов К.Б., Солнцев К.А., Чернявский А.С. Способ получения нитрида тугоп лавкого металла, изделия из него, полученные этим способом, и их применение: Патент RU 2337058 C01B021/076 (01.2006).
5. Шевцов С.В., Огарков А.И., Ковалев И.А., Кузнецов К.Б., Просвирнин Д.В., Ашмарин А.А., Чернявский А.С., Солнцев К.А. Структурно-фазовые превращения и твердость керамики, получаемой в процессе высокотемпературной нитридизации циркония // Журн. неорганической химии. 2016. Т. 61. № 12. С. 1635–1639.
6. Шевцов С.В., Огарков А.И., Ковалев И.А., Кузнецов К.Б., Ашмарин А.А., Чернявский А.С., Солнцев К.А. Природа структурной неоднородности керамики, образующейся в процессе нитридизации циркония // Неорганические материалы. 2016. Т.52, №6. С.651-655.
7. Кузнецов К.Б., Ковалев И.А., Зуфман В.Ю., Огарков А.И., Шевцов С.В., Ашмарин А.А., Чернявский А.С., Солнцев К.А. Кинетика насыщения циркония азотом в процессе высокотемпературной нитридизации // Неорганические материалы. 2016. Т. 52. № 6. С. 609–611.

СОЗДАНИЕ КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ КАРБИДА НИОБИЯ МЕТОДОМ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО КОНСТРУИРОВАНИЯ

Рогова А.Н.

[1]Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Россия
[2]Институт металлургии и материаловедения им.АА.Байкова РАН, гМосква, Россия.
ralena12@gmail.com

Высокотемпературная тугоплавкая керамика на основе карбида ниобия широко используется для производства твердосплавных материалов, режущих инструментов, предназначенных для обработки чугунов, сталей и цветных металлов [1]. Классические методы получения таких материалов основаны на спекании шликеров и порошков карбидов разного состава, которые изготавливают взаимодействием порошков соответствующих металлов, оксидов или гидридов с углеводородами [2]. Ограничения таких методов связаны с необходимостью наличия дорогого и сложного оборудования, которое не позволяет получать изделия сложной формы. Эту задачу удалось решить благодаря подходу окислительного конструирования, который основан на одностадийном окислении металлической преформы в газовой атмосфере заданного состава [3]. Синтез керамики происходит через стадии образования твёрдых растворов и нестехиометрических соединений до термодинамически наиболее устойчивого стехиометрического соединения. Настоящая работа направлена на получение компактной керамики на основе карбида ниобия с сохранением исходных размеров металлической заготовки.

В качестве объектов исследования использовались проволока ниобия диаметром 0,9 – 1,0 мм марки НбПр-1 и фольга ниобия толщиной 300 мкм марки Нб-1Пл ГОСТ 16099-80.

Фазовый состав образцов исследовали методом рентгеновской дифрактометрии (РД) в геометрии Брегга–Брентано с использованием $Cu_{K\alpha}$–излучения (прибор SHIMADZU-6000) (рис. 2).

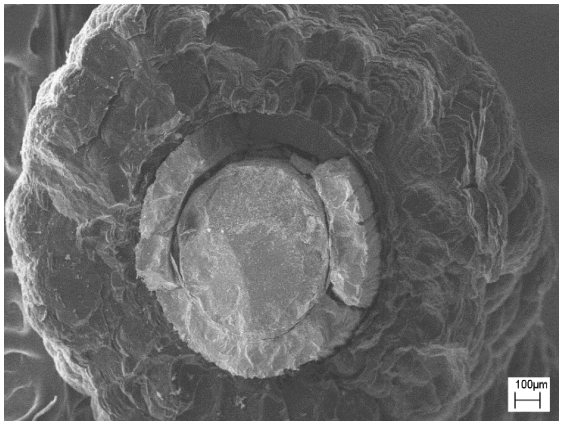


Рис. 1 - РЭМ-изображение керамики на основе карбида ниобия

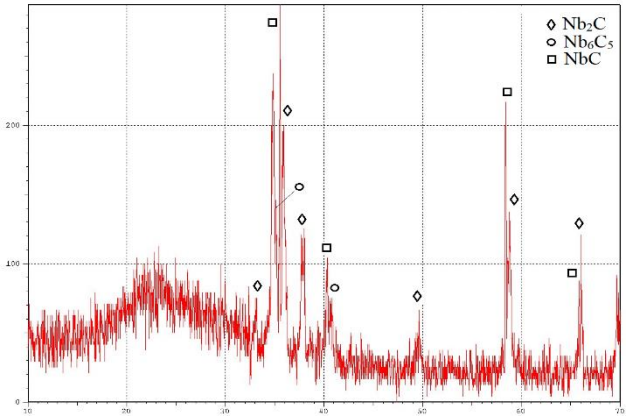


Рис. 2 – РФА керамики на основе карбида ниобия

Карбидизация ниобия происходит с образованием стехиометрических фаз разного состава по направлению диффузии углерода: во внешнем слое фаза NbC, во внутреннем слое основная фаза Nb_2C, содержащая примеси фазы Nb_6C_5.

ВЫРАЖЕНИЕ БЛАГОДАРНОСТИ:
Кочанову Г.П., Ковалеву И.А., Чернявскому А.С., академику Солнцеву К.А.

Список литературы:

1. Laskoskia M., Prestigiacomo J., Dyatkin B. et al. Synthesis and material properties of polymer-derived niobium carbide and niobium nitride nanocrystalline ceramics, Ceramics International, 2020. In press.
2. Севастьянов В.Г., Симоненко Е.П., Игнатов Н.А., Ежов Ю.С., Симоненко Н.П., Кузнецов Н.Т. Низкотемпературный синтез нанодисперсных карбидов титана, циркония и гафния. Журнал неорганической химии, 2011, том 56, №5, с. 707-719.
3. Солнцев К.А., Шусторович Е.М., Буслаев Ю.А. Окислительное конструирование тонкостенной керамики, Доклады Академии Наук, 2001, том 378. №4. с. 492-499.

СИНТЕЗ MAX-ФАЗ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОДХОДА ОКИСЛИТЕЛЬНОГО КОНСТРУИРОВАНИЯ

Львов Л.О.
ИМЕТ им. А.А.Байкова РАН
Лаборатория новых технологий керамических материалов
E-mail: lvov-lo@yandex.ru

В 2011 году был открыт новый класс двумерных материалов – максены [1]. Данные соединения были получены из MAX-фаз – трёхэлементных соединений со слоистой структурой с помощью травления одного из элементов, входящих в состав этих соединений. В результате получились двумерные материалы, состоящие из карбидов или нитридов различных переходных металлов: Ti_2C, Ti_3C_2, Nb_2C, Ti_4N_3, Mo_2C и различных других. Толщина одного слоя у таких материалов составляет лишь несколько атомов, в основном – 3 или 5 для различных составов MAX-фаз, из которых получают максены. Данные материалы являются перспективными для многих областей науки, к примеру, они являются потенциальными материалами для литий- и натрий-ионных аккумуляторов, могут быть использованы для создания эффективных суперконденсаторов с большой ёмкостью, для защиты от электромагнитного излучения. Однако синтез MAX-фаз классическими способами, такими как спекание или прессование, оказывается достаточно сложен, кроме того, он требует специального оборудования. Получаемые этими способами материалы не являются компактными, что также часто является проблемой для их использования. Но возможен синтез MAX-фаз на основе нитридов и карбосилицидов с помощью окислительного

конструирования, метода, открытого в 2000 году академиком К.А. Солнцевым [2]. С его помощью были получены оксиды и нитриды различных переходных материалов [3]. С использованием данного подхода получение максенов должно стать проще, а область их применения – шире, поскольку этот метод позволяет получить компактные материалы. В данной работе окислительным конструированием синтезированы смешанные нитриды титана-алюминия, что было подтверждено результатами рентгенофазового анализа.

ВЫРАЖЕНИЕ БЛАГОДАРНОСТИ
Ковалеву И.А., Кочанову Г.П., Шокодько А.В., Чернявскому А.С., Гудилину Е.А., Солнцеву К.А.

Список литературы:

1. Michael Naguib, Murat Kurtoglu, Volker Presser, Jun Lu, Junjie Niu, Min Heon, Lars Hultman, Yury Gogotsi, and Michel W. Barsoum. Two-Dimensional Nanocrystals Produced by Exfoliation of Ti_3AlC_2. Adv. Mater. 2011, 23, 4248–4253
2. К.А. Солнцев, Е.М. Шустрович, Ю.А. Буслаев “Окислительное конструирование тонкостенной керамики” // Доклады Академии наук, 2001, том 378, №4, с. 492-499
3. Чернявский А.С. “Сотовые и волокнистые оксидные керамические изделия, получаемые окислительным конструированием”, дисс. канд. техн. наук, М., ИМЕТ РАН, 2011

ПЛЕНКИ ИЗ ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА, СОДЕРЖАЩИЕ ФОСФАТЫ КАЛЬЦИЯ

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

Разработка пленок для направленной регенерации костной ткани (мембран) является актуальной задачей. в настоящее в стоматологии и челюстно-лицевой хирургии применяются два вида полимерных мембран: нерезорбируемые и резорбируемые. Резорбируемые мембраны, в отличие от нерезорбируемых, не требуют повторных операций, поскольку биодеградируют в процессе восстановления дефекта. Их изготавливают из коллагена, а также из полилактата, полигликолиевой кислоты и эфиров лимонной кислоты. Для этих материалов характерны большая скорость резорбции, индуцирование воспалений и аллергических реакций. Поэтому необходимо искать материал, лишенный этих недостатков. Перспективным материалом может стать поливинилпирролидон (ПВП). В настоящее время его применяют как связующее вещества во многих фармацевтических препаратах. Растворы ПВП-йод (повидон-йод) широко используют как антисептик в хирургии, комбустиологии, отоларингологии.

Целью настоящей работы является изучение структуры и свойств композитов на основе поливинилпирролидона и фосфатов кальция.

Дикальцийфосфат дигидрат (ДКФД), синтезировали *ex situ*, добавляли в раствор ПВП и альгината (ПВП:альгинат = 1:2), перемешивали до однородного состояния. Из полученного геля формовали плёнку на полипропиленовой подложке. Сушили плёнки на воздухе до полного высыхания. Сшивание пленок осуществляли погружением высушенной пленки в 5% раствор салицилата железа (III) на 15 мин с последующим высушиванием сшитой пленки.

Фазовый состав определяли методом РФА. Микроструктуру пленок изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Набухаемость пленок изучали по изменению массы пленки при погружении ее в 0,9% раствор хлорида натрия. Растворимость пленок в физиологическом растворе, содержащем ТРИС- буфер (pH=7,4) изучали при физиологической температуре (37^0 С) по изменению массы пленки.

Полученный нами порошок по фазовому составу соответствует ДКФД.

Микроструктура смесевых пленок из ПВП и альгината натрия (рис.2а) неоднородна, содержит поры различного размера, от 10 до 100 мкм. При введении в пленку кристаллов ДКФД крупные поры в пленке исчезают, ее структура становится более плотной.

С введением ДКФД в альгинатную матрицу степень набухания пленок несколько снижается, в то время как при введении ДКФД в смесевую матрицу ПВП-альгинат степень набухания увеличивается, по сравнению с исходной матрицей. Сшивка пленки салицилатом железа приводит к снижению набухаемости.

Сравнение механических характеристик плёнок, полученных без сшивания и частично сшитых салицилатом железа (3+) демонстрирует, что плёнки после сшивания характеризуются большей прочностью при растяжении.

Пленка из альгината менее хрупкая, чем смесевая пленка альгинат-ПВП. Введение частиц ДКФД в матрицу альгината ее охрупчивает, но повышает модуль упругости и прочность. Введение частиц ДКФД в смесевую матрицу альгината и ПВП не влияет на механические параметры полимерного материала, но сшивка салицилатом железа приводит к резкому охрупчиванию композита, снижению его разрывных характеристик и некоторому росту модуля упругости.

Таким образом, при введении в пленку кристаллов ДКФД крупные поры в пленке исчезают, ее структура становится более плотной. Пленка из альгината менее хрупкая, чем смесевая пленка альгинат-ПВП. Введение частиц ДКФД в смесевую матрицу альгината и ПВП не влияет на механические параметры пленки. Сшивка салицилатом железа приводит к резкому охрупчиванию композита, снижению его разрывных характеристик и некоторому росту модуля упругости.

Выражаю благодарность за помощь в работе:

н.с. кафедры ВМС МГУ Трофимчук Е.С. − за исследование механических свойств пленок; м.н.с. ИМЕТ РАН Антоновой О.С. − за исследование микроструктуры образцов; в.н.с. Фадеевой И.В. и чл.-корр. РАН Баринову С.М. за общее руководство работой.

КЕРАМИЧЕСКИЙ КОМПОЗИТ SiC/SiC_f

Фролова М.Г.

Россия, Москва, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова Российской Академии Наук

e-mail: frolovamarianna@bk.ru

Специалисты из General Electric Aviation (Cincinnati, OH, US) предсказали десятикратное увеличение применения керамоматричных композитов (КМК) в перспективных авиационных двигателях в течение грядущего десятилетия. Одна из причин заключается в том, что, в отличие от использования металлов в горячей зоне, керамические материалы не нуждаются в воздушном охлаждении. Кроме того, керамокомпозиты имеют более низкий удельный вес, и их улучшенная высокотемпературная стабильность по сравнению с металлическими материалами, используемыми в современном уровне техники, предлагают высокий потенциал для повышения эффективности двигателя и турбины с одновременным снижением выбросов [1].

КМК содержат керамическую матрицу, армированную огнеупорным волокном, например, волокном карбида кремния (SiC). КМК обладают низкой плотностью, высокой твердостью и термической и химической стойкостью – такие свойства делают этот материал очень привлекательным в широком спектре применений, в первую очередь, во внутренних компонентах двигателя, выхлопных систем и других структур «горячей зоны», где КМК рассматриваются как легкие заменители никелевых суперсплавов [2].

Сегодня керамоматричные композиты изготавливают с использованием ряда процессов: химической паровой или жидкофазной инфильтрации (CVD), полимерной инфильтрации и пиролиза (PIP), методов горячего спекания под давлением (HP и HIP) и их совместные вариации [3]. Кроме того, армирующие компоненты могут иметь разные формы: непрерывные волокна, дискретные волокна, нитевидные кристаллы или их комбинации. Исследования показали, что использование армирующих компонентов для упрочнения карбидкремниевой керамики – создание керамоматричного композита – расширяет границы использования и срок службы изделий, благодаря более сложному, в сравнении с монолитной керамикой, механизму разрушения [4].

В работе, на основании полученного патента [5], получен композит на основе карбида кремния, армированного волокнами карбида кремния (SiC/SiC_f)

В качестве исходных компонентов была использована шихта фирмы Saint Gobain, состоящая из порошка карбида кремния размерностью 1 мкм и спекающей добавки в виде смеси оксидов Y_2O_3 и Al_2O_3 в соотношении 3:5. В качестве армирующего компонента использованы волокна карбида кремния, полученные согласно методике [6], основанной на силицировании углеродной ткани парами SiO. Исследованы прочностные свойства, элементный и фазовый анализ армирующего компонента. Согласно проведенному фазовому анализу, волокна состоят из двух политипов SiC – α-SiC (COD карточка 96-901-1662) и β-SiC (COD карточка 96-101-0996) [7]. Прочность на растяжение 1500 МПа. Содержание кислорода в волокнах не превышает 2,3 мас.%.

Композит SiC/SiC_f получен методом горячего прессования в защитной атмосфере аргона при температуре 1850°C с выдержкой 30 минут. Исследованы механические свойства полученного керамоматричного композита SiC/SiC_f. Проведеные испытания: прочность на изгиб, ударная вязкость, твердность по Виккерсу, плотность. Проведено сравнение механических свойств с промышленными

аналогами и монолитной керамикой на основе карбида кремния. Установлено, что свойства полученных композитов в 1,5 раза выше свойств монолитной карбидкремниевой керамики, и не уступают промышленным аналогам [8].

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю д.х.н. Каргину Ю.Ф. и сотрудникам лаборатории №33 ИМЕТ РАН.

Работа проводилась при финансовой поддержке государственного задания №075-00947-20-00.

Список литература:

1. Gardiner G. Aeroengine composites, part 1: the CMC invasion // Composites World. – 2015. – Т. 31.
2. Schönfeld K., Klemm H. Interaction of fiber matrix bonding in SiC/SiC ceramic matrix composites //Journal of the European Ceramic Society. – 2019. – Т. 39. – №. 13. – С. 3557-3565.
3. Гаршин А.П., Кулик В.И., Нилов А.С. Ударопрочные материалы на основе технической керамики: достижения и перспективы повышения их баллистической эффективности //Новые огнеупоры.− 2016. − № 4. − С. 53-67.
4. Schönfeld, K., Klemm, H. Interaction of fiber matrix bonding in SiC/SiC ceramic matrix composites // Journal of the European Ceramic Society. − 2019. – Т. 39(13). − P. 3557-3565.
5. Патент РФ 2018132426. 12.09.2018. Способ изготовления керамики на основе карбида кремния, армированного волокнами карбида кремния // Патент России RU 2718682 C2 / Фролова М. Г., Лысенков А. С., Каргин Ю. Ф. и др.
6. Istomina, E. I., Istomin, P. V., Nadutkin, A. V., Grass, V. E., Presniakov, M. Y., Lysenkov, A. S., & Frolova, M. G. Siliciding of carbon fabrics with gaseous SiO // In IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2019. − Vol. 525. − No. 1. − P. 012059.
7. Gražulis, S., Chateigner, D., Downs, R., Yokochi, A. F. T., Quirós, M., Lutterotti, L., Manakova, E., Butkus, J., Moeck, P. Crystallography Open Database - an open-access collection of crystal structures // J. Appl. Cryst. – 2009. − Vol. 42. − Part 4. − P. 726-729.
8. Frolova M. G. et al. Properties of silicon carbide fibers obtained by silicification of carbon fabric with SiO vapours //Ceramics International. – 2020.

ВЛИЯНИЕ СПЕКАЮЩЕЙ ДОБАВКИ Sm_2O_3 НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $MgAl_2O_4$

Хамматова А.О.

Россия, Москва, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
akopteva1901@gmail.com

В современном мире существует большой спрос на материалы, обладающие высокими физико-механическими свойствами, важным среди которых является частичная или полная прозрачность в заданном спектральном диапазоне. Алюмомагниевая шпинель, синтезированная на основе оксидов алюминия и магния, обладает всеми необходимыми свойствами: высокая термостойкость (1,1-2,1 кВт/м), твердость (12-16,8 ГПа по Виккерсу), ударная вязкость (1,4-2,0 МПа/м^2), огнеупорность и устойчивость к воздействию агрессивных сред [1]. Однако, для получения оптически прозрачной керамики в широком спектре (от ультрафиолетовой до инфракрасной областей спектра), необходимо уменьшить пористость материала до минимальных значений [2]. Добиться этого можно путем применения нового метода синтеза порошка из керамообразующего полимера (органомагнийоксаналюмоксана) и введением добавки Sm_2O_3, образующей твердый раствор с основной фазой [3]. Помимо уменьшения плотности спекающая добавка позволяет снизить температуру спекания и продолжительность процесса выдержки с образованием плотной керамики.

В работе представлены результаты исследования введения спекающей добавки Sm_2O_3 с содержанием 1 и 3 масс. % и их влияние на реологические свойства шпинели. Испытания были проведены на универсальной электромеханической машине Instron 3382. В режиме постоянной скорости деформирования получены экспериментальные данных и построены кривых «напряжение-деформация», что позволило определить реологические характеристики [4].

Установлены интервалы по напряжению, соответствующие трем различным стадиям процесса уплотнения изучаемых порошков. Определены диапазоны давлений (при этом сохраняется целостность прессуемой таблетки), обеспечивающие заданные значения плотности материала для проведения процесса спекания. По полученным данным реологических

исследований определен модуль ($G_{1\%}$=36,2 МПа; $G_{3\%}$39,3 МПа) и коэффициент сжимаемости ($k_{сж1\%}$=0,01936*10^(-6)Па^(-1); $k_{сж3\%}$=-0,01808*10^(-6)Па^(-1)).

Выражаю благодарность заведующему лаборатории Каргину Ю.Ф., Титову Д.Д., и сотрудникам лаборатории №33. Отдельную благодарность автор выражает Щербаковой Г.И. за предоставленные порошки оксидов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации № МК-39.2019.3.

Список литературы:

1. Сенина М.О., Лемешев Д.О. Способы синтеза порошков алюмомагниевой шпинели для получения оптически прозрачной керамики (обзор) // Успехи в химии и химической технологии. – 2016. – Т. 30. – №. 7 (176).
2. Журба Е.В., Лемешев Д.О., Попова Н.А. Прекурсор алюмомагнезиальной шпинели, полученной методом обратного гетерофазного соосаждения для прозрачной керамики // Успехи в химии и химической технологии. – 2016. – Т. 30. – №. 7 (176).
3. Щербакова Г.И., Кривцова Н.С., Кузнецова М.Г. Синтез керамообразующих органомагнийоксаналюмоксановых олигомеров // Олигомеры-2017. – 2017. – С. 58-58.
4. Gumennikova E.A. et al. Rheological properties of $MgAl_2O_4$ obtained from preceramic organomagnesiumoxanealumoxanes // Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2019. – Т. 1347. – №. 1. – С. 012062.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СПЕКАНИЯ КОНСТРУКЦИОННОЙ КЕРАМИКИ С СОСТАВОМ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Al_2O_3 – AlN

Ларионов М.Д.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, mlarionov@imet.ac.ru

Комплексный процесс создания оптической конструкционной керамики в чрезвычайно сложен, с технологической точки зрения, так как получаемый материал должен обладать высокой плотностью, стремящуюся к 100% от теоритической и не иметь примесей. Эти факторы резко негативно влияют на оптические и механические свойства Процессы, в частности устранение пористости, происходящие во время спекания описываются в книге Я.Е. Гегузина [1] и представляют из себя сложные многофакторные метаматематические модели.

Одним из таких перспективных прозрачных материалов, является оксинитрид алюминиевая керамика. Данный материал обладает высоким, для данного класса материалов, уровнем свойств, в первую очередь совокупностью светопропускной способности и высокой прочности (предел прочности до 700 МПа) [2].

Основная проблема получения данного материала, заключатся в сложности технологических операций на всех этапах создания такой керамики. Основная сложность – это синтез высокочистых исходных порошков и сложная термическая или термомеханическая обработка. В свою очередь технологию можно разделить на 2 типа: 1) синтез порошка оксинитрида алюминия и его дальнейшее спекание; 2) синтез порошков Al_2O_3 и AlN и их спекание с образованием новой фазы, оксинитрида алюминия. Основными методами синтеза исходных порошков являются метод СВС (самораспространяющийся высокотемпературный синтез), метод плазмохимического синтеза и метод карботермического восстановления с азотированием. Хотя методы получения порошка непосредственно оксинитрида являются предпочтительными, с точки зрения технологии спекания, но будут более дороги в производстве, так как образования целевой фазы и спекания будут является разными технологическими этапами. Для понимания выбора режима спекания исследователи, на сегодняшний день, прибегают к данной фащовой диаграмме Al_2O_3 – AlN (рис. 1) [3].

Процесс спекания порошковых компактов может осуществляться как под давлением только газа, в основном азота, так и механическим давлением или их сочетанием, однако во всех технологиях спекание производится в среде N_2. Температура нагрева и время выдержки могут варьироваться, в зависимости от выбранного способа и состава, в том числе добавления спекающих добавок. Так для методов реакционного спекания применяют температуры порядка 1650-1900 ºС, с добавлением спекающей добавки Y_2O_3, время выдержки варьируется от 2 часов до 12-15. Время выдержки для реакционного спеканию будет завесить от метода давления, способа синтеза порошка и состава спекающих добавок [4]. Для метода, жидкофазного спекания [5] образцы нагревают до

температуры существования гетерофазной области (оксинитрид алюминия + жидкость), это порядка 2160 ºС, проводят кратковременную выдержку и далее опускают температуру в область существования одной фазы, оксинитрида алюминия. Этот двухступенчатый нагрев требуется для залечивания пор, образующейся жидкостью. По всей видимости, данный способ является наиболее подходящим для создания массивных изделий и к нему прибегают в компании «Surmet» - крупнейшему производителю такой керамики, однако подтверждения этому нет.

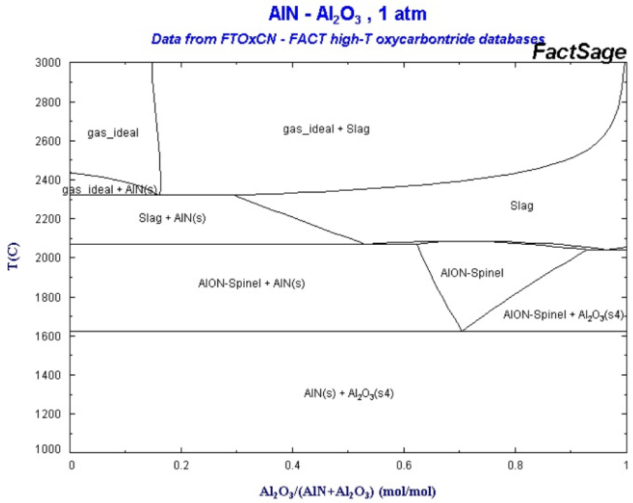


Рис.1. – Фазовая диаграмма псевдобинарной системы Al_2O_3 – AlN [3]

Технология создания такого материала, все ещё не до конца ясна, особенно для создания массивных изделий. Над проблемой получения такой керамики работают во многих странах мира, но пока не кто, кроме Surmet, не может производить такой материал. Однако закупить и исследовать эту керамику не представляется возможным, т.к. эта компания сотрудничает только с оборонной промышленностью США и подтвердить или опровергнуть реальность тех данных, что предоставляет Surmet не представляется возможным. Вследствие высокого интереса со стороны множества отраслей следует и далее разрабатывать технологии получения керамики из оксинитрида алюминия.

Данная работа выполнялась в рамках грунтовой программы «УМНИК» - 14073ГУ/2019.
Выражаю свою благодарность научному руководителю Колмакову А.Г. и лаборатории №10.

Список литературы:

1. Гегузин Я. Е. Физика спекания. – " Наука," Глав. ред. физико-математической лит-ры, 1984.
2. Warner C. T. et al. Characterization of AlON optical ceramic //Window and Dome Technologies and Materials IX. – International Society for Optics and Photonics, 2005. – Т. 5786. – С. 95-112.
3. Willems H. X. et al. Thermodynamics of Alon II: phase relations //Journal of the European Ceramic Society. – 1992. – Т. 10. – №. 4. – С. 339-346.
4. Wang J. et al. Effect of Y_2O_3 and La_2O_3 on the sinterability of γ-AlON transparent ceramics //Journal of the European Ceramic Society. – 2015. – Т. 35. – №. 1. – С. 23-28.
5. Patel, P., Gilde, G. and McCauley, J. W., Transient Liquid Phase Reactive Sintering of Aluminum Oxynitride (AlON), #7,045,091, May 16, 2006

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В СЕЛЕКТИВНОЙ ЛАЗЕРНОЙ ПЕЧАТИ

Чувикина М.С.
Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
mchuvikina@imet.ac.ru

Несмотря на уровень развития аддитивных технологий основными материалами, используемыми для печати, являются металлы и полимеры. Керамические порошки редко используются для аддитивного производства из-за чрезвычайно высоких температур спекания по сравнению с широко применяемыми порошками сталей и сплавов. В настоящее время основными производителями керамических изделий с использованием аддитивных технологий являются

исключительно зарубежные фирмы Lithos Industrial Minerals GmbH (Австрия), Prodways (Франция), 3DCERAM (Франция). Данные фирмы используют технологию SLA (Laser Stereolithography) – послойное лазерное отверждение керамической пасты.

Наиболее распространёнными методами аддитивного производства являются моделирование методом послойного наплавления (FDM) и селективное лазерное спекание (SLS). FDM основан на переходе термопластичных филаментов из твердого состояния в жидкое, проходящих через нагретое сопло в заданное место с последующим охлаждением и затвердеванием. Метод SLS состоит из двух этапов: первый этап - формирование тонкого сплошного слоя порошка; второй этап - использование лазерного излучения для связывания частиц порошка в плоскостях X и Y [1 - 4].

Чтобы ускорить производство керамики с минимальной усадкой после печати, необходимо разработать новые методы производства керамических материалов ядро - оболочка (ядро - керамическая частица, оболочка - полимер).

Целью данной работы является оценка температуры плавления ($T_{пл}$) и температуры стеклования (T_c) коммерчески доступных полимеров (поливиниловый спирт, марка V, марка 8/1, марка 16/1; поливинилацетат марок M10 и M100; полиамид марок PA12C, PA6 / 66 / 610–1, PA6 / 66–4, 54/10 (PA6 / 66–1), полистирол марок 525M и 825M) для уточнения параметров печати для дальнейшего селективного лазерного спекания (SLS) керамических порошков ядро-оболочка для получения керамического прекурсора сложной формы и бионического дизайна.

Измерения проводились на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 F1 Phoenix1 производства фирмы NETZSCH. Калибровка по температуре и чувствительности проводилась при атмосферном давлении в температурном диапазоне от -100 до 500 °C по параметрам фазовых переходов высокочистых стандартов Hg, In, Sn, Zn, Bi, Pb, CsCl (производство фирмы NETSZCH) и C_6H_5COOH (99.99%) скорости нагрева 5 K/мин согласно стандартам ASTM E967-08 (2014) и ASTM E968-02 (2014), соответственно. Съемка образцов проводилась в динамической атмосфере азота, аргона или воздуха (поток газа 40 мл/мин) при защитном потоке инертного газа 70 мл/мин в алюминиевых тиглях.

Определение температур стеклования на охлаждении и расстекловывания на проводилась согласно стандартам ISO 11357-2 (2013) и ASTM E1356-08 (2014). При определении эффектов использовался сглаженный сигнал. Определение температуры плавления и кристаллизации проводили по стандарту E794 – 06, в котором даётся рекомендация приводить для полимеров не только температуру начала и конца пика.

Исследование показывает точные температуры плавления ($T_{пл}$) и температуры стеклования (T_c) в аргоне, азоте и воздухе различных полимеров (поливиниловый спирт марок V, 8 / 1,16 / 1; поливинилацетат марок M10 и M100; полиамид марок PA12C, PA6 / 66 / 610–1, PA6 / 66–4, 54/10 (PA6 / 66–1), полистирол марок 525M и 825M) для получения керамических порошков ядро – оболочка (Al_2O_3, TiC, $ZrO_2 – Y_2O_3$, TiB_2, SiO_2 , SiC, ZrB_2, Si_3N_4, TiN, B_4C) и установить параметры селективного лазерного спекания (SLS) для изготовления керамических прототипов сложной формы и бионической конструкции.

Выявлено, что температура плавления полимеров отличается от теоретической. Поливиниловый спирт V имеет температуру плавления ($T_{пл}$) 217 ° C на воздухе (- 9,58% $T_{пл}$ (теорет.)); поливиниловый спирт 8/1 - 199 °C на воздухе (- 17% $T_{пл}$ (теорет.)); поливиниловый спирт 16/1 - 210 °C (на воздухе) (- 11,39% $T_{пл}$ (теорет.)); поливинилацетат M10 - не установлена; поливинилацетат M100 - 118 °C на воздухе (- 41% $T_{пл}$ (теорет.)); полиамид PA12C - 175 °C (на воздухе) (-23,91% $T_{пл}$ (теорет.)); полиамид PA6 / 66 / 610–1 - 155 °C на воздухе (- 29,54% $T_{пл}$ (теорет.)); полиамид PA6 / 66–4 - 163 °C на воздухе (- 25,90% $T_{пл}$ (теорет.)); полиамид PA 54/10 (PA6 / 66–1) - 161 °C на воздухе (- 15,26% $T_{пл}$ (теорет.)); полистирол 525M и 825M - не установлена.

Температуры стеклования указаны для следующих материалов на воздухе: поливиниловый спирт V - от 64 °C до 90 °C; поливиниловый спирт 8/1 - от 63 °C до 78 °C; поливиниловый спирт 16/1 - от 63 °C до 83 °C; поливинилацетат M10 - от 32 °C до 43 °C; поливинилацетат M100 - от 34 °C до 46 °C; полиамид PA12C - не установлена; полиамид PA6 / 66 / 610–1 - от 28 °C до 39 °C; полиамид PA6 / 66–4 - от 23 °C до 47 °C (на воздухе); полиамид PA 54 / 10– не установлена; полистирол 525M - от 57 °C до 86 °C; полистирол 825M - от 73 °C до 91 °C.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении исследований к.т.н. А.С. Анохину (ИМЕТ РАН), к.т.н. С.С. Стрельниковой (ИМЕТ РАН) и Е.А. Ермаковой (ИМЕТ РАН).

Исследование выполнено при государственной финансовой поддержке Минобрнауки России по Соглашению о субсидии № 075–15–2019–1945 от 20 декабря 2019 г. (УИН: RFMEFI60719X0327).

Список литературы:
1. Kotz, F., Arnold, K., Bauer, W., Schild, D., Keller, N., Sachsenheimer, K., & Rapp, B. E.. Three–dimensional printing of transparent fused silica glass. //Nature. – 2017. – Т. 544. – №. 7650. – С. 337.
2. Eckel, Z. C., Zhou, C., Martin, J. H., Jacobsen, A. J., Carter, W. B., Schaedler, T. A. Additive manufacturing of polymer–derived ceramics. //Science. – 2016. – Т. 351. – №. 6268. – С. 58–62.
3. Schmidt, J., Colombo, P. Digital light processing of ceramic components from polysiloxanes. //Journal of the European Ceramic Society. – 2018. – Т. 38. – №. 1. – С. 57–66.
4. Zarek, M., Layani, M., Eliazar, S., Mansour, N., Cooperstein, I., Shukrun, E., Magdassi, S. 4D printing shape memory polymers for dynamic jewellery and fashionwear. //Virtual and Physical Prototyping. – 2016. – Т. 11. – №. 4. – С. 263–270.

STUDIES OF CHARACTERISTICS FOR FUEL ELEMENTS MADE OF A COMPOSITION (Zr,U)N

Ogarkov A.I.
IMET RAS, Moscow, Russia
aogarkov@imet.ac.ru

In order to create (Zr,U)N nitride fuel for the first time by direct nitridation of the Zr – 5; 10 % wt. U alloy at 2 400°C, using the approach of the oxidative constructing, reproducing the shape of the original metal billet ceramics was obtained. In the process of high-temperature nitridation of the alloy, a decrease in the uranium content in the near-surface layer occurs with its simultaneous concentration in the unreacted metal phase, in which the formation of three-dimensional defects (cavity) is possible. After the process of complete nitridation of the alloy is completed and it is heated at a synthesis temperature in a nitrogen atmosphere, the collective recrystallization of zirconium nitride occurs, as well as leveling of the concentration of uranium nitride from the volume of the sample to its surface proceeds.

Preliminary studies of the neutron-physical characteristics of fuel elements made of a composition (Zr,U)N by the Monte Carlo MCU-PTR method have been carried out. Two variants of the fuel composition were considered: Zr – 10 wt. % U and Zr – 20 wt. % U. The neutron multiplication factors for an infinite medium (temperature 300 K) are calculated. The sensitivity of kinf to the concentrations of Zr and N was estimated. For Zr – 10 wt. % U the multiplication factor is estimated for an infinite in the horizontal plane of the fuel element array at different heights of the core (without end reflectors). The system under consideration is practically homogeneous. kinf of an infinite homogeneous medium with volume fractions (Zr,U)N – 0.429, hydrogen – 0.571 differs from the heterogeneous variant by less than 0.1% $\Delta k/k$.

Thermophysical calculation of the gas reactor channel was carried out to determine the maximum temperature of the fuel composition in the unit cell, the maximum temperature of the cladding and the flow rate of the cooling gas. The unit cell of the reactor is a periodic triangular structure cooled by gaseous helium or hydrogen. The (Zr,U)N fuel is enclosed in a ZrN cladding. The results obtained suggest that the temperature difference in the fuel and the cladding is negligible and the temperature in the center of the fuel is comparable to the temperature of the coolant. Thus, the maximum temperature of both the fuel and the cladding is 1 700°C.

Acknowledgments. The author is grateful to Academician K.A. Solntsev. and the staff of the laboratory No. 4 of the IMET RAS.

The study was carried out at the expense of a grant from the Russian Science Foundation (project No. 20-13-00392) (IMET RAS).

СЕКЦИЯ 4 «Биомедицинские материалы и нанобиотехнологии»

ПОРОШКОВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ СПЛАВОВ Ti-Zr-Nb МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Алимов И.А.
Россия, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тульский государственный университет», e-mail: alimov.iwann@mail.ru

В настоящее время для костных имплантов используются титан и его сплавы, например, ВТ-6 (Ti-Al-V) и TiNi. Однако, высокий модуль Юнга 105 ГПа у титана и 115 ГПа у сплава ВТ-6, а также высокая токсичность ВТ-6 из-за содержания в нем алюминия и ванадия, снижает перспективы

дальнейшего применения этих материалов в качестве имплантов. По этой же причине не рассматривается, как перспективный массовый материал для имплантов чистый никелид титана (TiNi) из-за вредного воздействия никеля на организм человека [1].

В связи с этим были разработаны сплавы системы Ti-Nb, которые состоят только из биоинертных элементов. Наибольшее распространение получили такие сверхупругие тройные сплавы как Ti-22Nb-6Ta, Ti-22Nb-6Zr с величиной обратимой деформации 3 % [2]. Однако в работах [3,4] было показано, что сплавы Ti-18Zr-15Nb (%, ат.) обладают большим кристаллографическим ресурсом обратимой деформации, достигающей 6 %.

Из литературы известно, что наиболее распространённой технологией получения данных сплавов является литье. Основные сложности при получении сплавов Ti-Zr-Nb традиционными методами литья заключаются в высоких температурах плавления исходных элементов, их повышенной химической активностью и существенно различной плотностью. Это приводит к нестабильности как функциональных, так и механических свойств из-за процессов, происходящих при кристаллизации слитка (ликвация).

Перспективной технологией получения сплавов является порошковая металлургия, которая состоит из двух основных операций (рис. 1): металлотермический (гидридно-кальциевый) синтез порошка → прессование + спекание. Ранее гидридно-кальциевым синтезом были получены сплавы Ti-22Nb-6Ta, Ti-22Nb-6Zr, более подробно процесс получения описан в работе [5].

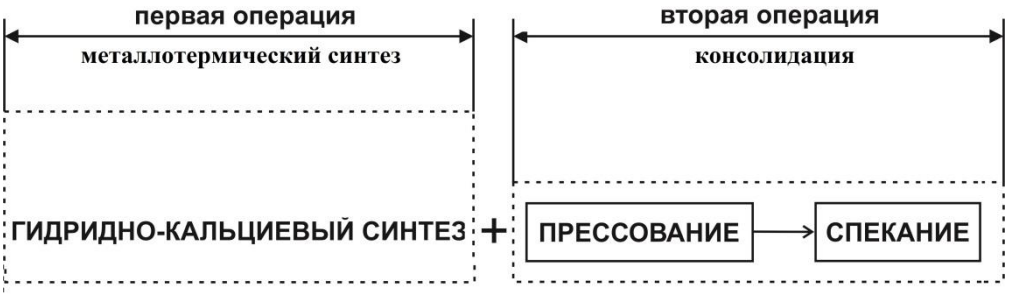


Рис. 1. Технологическая схема получения сплавов

В настоящей работе представлены результаты опытных работ по синтезу сплава Ti-18Zr-15Nb гидридно-кальциевым методом при температуре 1200 °С. Полученный порошок имеет следующий химический состав (%, масс.): Ti – основа, Zr – 26,5, Nb – 22,2 и O_2 – 0,15. По структуре порошок представляет собой твердый раствор замещения на основе β-Ti с периодом решетки 0,3346 нм с небольшим содержанием α-Ti (около 10 % об.). Фаз на основе Zr и Nb не было обнаружено. Химический состав сплава по содержанию основных элементов Ti, Zr и Nb в % масс. в пересчете на (% ат.) полностью соответствует сплаву Ti-18Zr-15Nb. Частицы порошка сплава имеют разветвленную форму, их размер не превышает 200 мкм.

Таким образом, показано что гидридно-кальциевым методом возможно получать высоколегированные сплавы на основе Ti состава Ti-18Zr-15Nb с заданным химическим и фазовым составом.

Выражаю глубокую благодарность моему научному руководителю д.т.н, профессору Касимцеву А.В.

Список литературы

1. Hon Yen-Huei, Wang Jian-Yih, Pan Yung-Ning. Composition/Phase Structure and Properties of Titaniun-Niobium Alloys // Materials Transactions, Vol. 44, No. 11 (2003) pp. 2384 – 2390.

2. Yen-Huei Hon, Jian-Yih Wang, Yung-Ning Pan. Composition/Phase Structure and Properties of Titanium-Niobium Alloys // Materials Transactions, Vol. 44, №. 11. 2003. p. 2384–2390

3. Конопацкий А.С., Дубинский С.М., Жукова Ю.С., Инаекян К., Браиловский В., Прокошкин С.Д., Филонов М.Р. Экспериментальный поиск химических составов сверхупругих титановых сплавов с повышенными функциональными свойствами // Металловедение и термическая обработка металлов. 2019. №6. С. 3-9.

4. Kim H.Y., Fu J., Kim J.I., Miazaki S. Crystal Structure, Transfotmation Strain and SuperelasticProporty of Ti-Nb-Ta и Ti-Nb-Zr Alloys // Shape memory and Superelasticity. – 2015. – Vol. 1. - № 2. – P. 107 – 116.

5. Касимцев А.В., Шуйцев А.В., Юдин С.Н., Левинский Ю.В., Свиридова Т.А., Алпатов А.В., Новосветлова Е.Э. Гидридно-кальциевый синтез порошков сплавов на основе системы Ti-Nb // Металлы. – 2017. - №5. – С. 52 – 63.

ГЕТЕРОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ ЦЕРИЙ-СОДЕРЖАЩИХ ГИДРОКСИАПАТИТОВ ДЛЯ МЕДИЦИНСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ

Альжев Н.И.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, Alghev17@mail.ru

В настоящее время как в России, так и за рубежом активно исследуются и разрабатываются кальцийфосфатные материалы для лечения костных дефектов. Гидроксиапатит (ГА) $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ – один из синтетических материалов, который получил широкое распространение в ортопедии и стоматологии. Биоматериалы на основе ГА не имеют местной и общей токсичной реакции и способны связываться непосредственно с костью с постепенной биодеградацией. Керамика на его основе обладает биосовместимостью и биоактивностью, имеет достаточно высокие механические характеристики, позволяющие имплантату выполнять опорную функцию в послеоперационный период [1].

Среди методов получения ГА с высокой дисперсностью наиболее популярными являются осаждение из водных растворов солей и синтез с использованием механохимической активации. Первый метод весьма распространен в порошковой технологии в связи с возможностью получения наноразмерных частиц осадка, в результате чего возможно в дальнейшем изготовление наноразмерных материалов из него, при применении различных приемов сохранения высокой дисперсности. Методу механохимической активации уделяют внимание благодаря простоте в аппаратурном обеспечении (при использовании мельниц) и эффективности процессов воздействия на материал.

Так как структура природного ГА нестехиометрична, возможны искусственные замещения одних элементов другими. При синтезе частично-замещённых ГА целенаправленно вводят некоторые анионы и катионы для придания материалу тех или других биологически значимых свойств. Введение ионов в структуру ГА приводит к изменению его кристаллической решетки, и, как следствие, влияет на дисперсность и морфологию частиц после синтеза, фазовую стабильность, механические и химические свойства конечного материала. К примеру: катионы Mg в ГА улучшают его биологическую активность, в том числе стимулируют активность остеобластов. Внедрение в синтетический ГАП таких катионов как: Zn^{2+}, In^{3+} или Bi^{3+}, увеличивает активность остеобластов, улучшает адгезию остеобластов и их дифференцировку – другими словами, те свойства, которые являются важными для покрытий на ортопедических или зубных имплантатах [2]. Изучены замещения ионов кальция на ионы Ag^{+}, Zn^{2+}, Cu^{2+} в кальцийфосфатных материалах, проявляющие антибактериальные свойства [3, 4]. Известно, что ионы из ряда редкоземельных элементов обладают флуоресценцией и применяются при флуоресцентной визуализации [5-7]. Ионы Ce^{3+} также нашли применение в медицине благодаря своим антибактериальным свойствам [8, 9].

Целью работы является синтез порошков церий-замещенных гидроксиапатитов (Ce-ГА) методом гетерофазного синтеза в мельнице из оксида кальция и гидрофосфата аммония.

Автор выражает благодарность за руководство работой к.т.н. Петраковой Н.В. (ИМЕТ РАН), д.т.н. Чижевской С.В. (РХТУ) и сотрудникам лаборатории №20, №33 и №4 ИМЕТ РАН за помощь в выполнении работы и проведении исследований.

Список литературы:

1. Баринов С.М., Комлев В.С. Биокерамика на основе фосфатов кальция. М.: Наука. 2005. 204 с
2. Jacqueline F. Cawthray, A. Louise Creagh, Charles A. Haynes, Chris Orvig Ion Exchange in Hydroxyapatite with Lanthanides // Inorg. Chem. 2015. 54. P. 1440-1445.
3. Фадеева И.В., Гафуров М.Р. Филиппов Я.Ю., и др. Медь-замещенные трикальцийфосфаты //Доклады Академии наук. 2016. Т. 471. № 6. С. 682-685.
4. Хлусов И.А., Карпова М.Р. Муштоватова Л.С., и др. Цинк- или медьсодержащие кальцийфосфатные покрытия тормозят in vitro рост патогенной микрофлоры // В сборнике: Новые технологии создания и применения биокерамики в восстановительной медицине материалы IV международной научнопрактической конференции. Национальный исследовательский Томский политехнический университет. 2016. С. 94-97.
5. Chen F., Huang P., Zhu Y.-J. et al. Multifunctional Eu3+/Gd3+ dual-doped calcium phosphate vesicle-like nanospheres for sustained drug release and imaging // Biomaterials. 2012. Vol. 33. P. 6447-6455.

6. Victor S.P., Paul W., Vineeth V.M. et al. Neodymium doped hydroxyapatite theranostic nanoplatforms for colon specific drug delivery applications // Colloids Surf., B. 2016. Vol. 145. P. 539-547.
7. Окрушко Е.Н., Семинько В.В., Максимчук П.О. и др. Низкотемпературная спектроскопия оптических центров в церий-иттриевых ($Ce_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$) и церий-циркониевых ($Ce_{1-x}Zr_xO_2$) оксидах // Физика низких температур. 2017. Т. 43. № 5. С. 795-801.
8. Greenhalgh D.G. Topical antimicrobial agents for burn wounds // Clin. Plast. Surg. 2009. Vol. 36. P. 597-606.
9. Garner J.P., Heppell P.S. Cerium nitrate in the management of burns // Burns 2005. 31:539–47.

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ЖЕЛЕЗО- И МАРГАНЕЦ-ЗАМЕЩЕННЫХ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ

Баранов О.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,
Россия, Москва, 119334, Ленинский проспект 49, e-mail: einlied.1@gmail.com

В последние десятилетия наблюдается новый виток интереса к материалам на основе фосфатов кальция (ФК) биогенного и синтетического происхождений. Модифицированные синтетические ФК обладают широким спектром потенциальных и уже реализованных применений как в приборостроении (сорбенты, люминофоры, пьезоэлектрики), так и для биомедицинских приложений (материалы для имплантации костной ткани, для адресной доставки флуоресцирующих препаратов, контрастных агентов и лекарственных средств к исследуемым тканям, сорбенты тяжелых металлов и радионуклидов и др.) [1]. Благодаря биосовместимости, биорезорбируемости, остеогенезу, остеокондуктивности, остеоиндуктивности и биоактивности ряд ФК являются незаменимыми материалами для тканевой инженерии. Эволюция разработок в этой области связана с разработками материалов нескольких поколений – от биоинертных до остекондуктивных, стимулирующих остеосинтез [2].

Одной из основных привлекательных особенностей кристаллов фосфатов кальция является то, что их механические, теплофизические, оптические, магнитные, биологические и антимикробные свойства можно изменять кардинально, изменяя их размеры и модифицируя состав. Одним из перспективных методов создания материалов для восстановления костной ткани, обладающих повышенным регенеративным потенциалом является совмещение синтетических материалов на основе фосфатов кальция с различными катионами металлов [3].

Работа направлена на изучение влияния катионов железа и марганца на процесс получения и свойств низкотемпературных фосфатов кальция. Было показано, что введение катионов железа и марганца в процессе синтеза дикальцийфосфат дигидрата (ДКФД) не оказывают влияния на фазовый состав конечного продукта. Однако наблюдается изменение морфологии частиц ДКФД. В случае использования железа наблюдается уменьшение размеров частиц ДКФД при увеличении концентрации катионов Fe^{3+}. При допировании ДКФД катионами марганца происходит уменьшение размеров частиц ДКФД, образование двойников прорастания и изменение формы частиц с прямоугольной на ромбическую.

Исследовано влияние допирования катионами железа и марганца порошка ДКФД на процесс гидролиза ДКФД в октакальций фосфат (ОКФ). Установлено, что катионы железа не оказывают влияния на фазовый состав и морфологию продуктов гидролиза ДКФД. Полученный порошок по фазовому составу и морфологии соответствует ОКФ. Результаты энерго-дисперсионного анализа (ЭДА) показывают, что экспериментальная концентрация железа в ОКФ линейно растет с повышением теоретического значения, но меньше него практически в 2 раза.

Допирование марганцем приводит к частичному ингибированию процесса гидролиза ДКФД в ОКФ при концентрации марганца более 10 масс. %. Однако введение марганца не оказывает существенного влияния на морфологию частиц ОКФ. Практическое значение концентрации марганца сильно отличается от теоретического, из чего можно сделать вывод, что большая часть марганца остается в маточном растворе в процессе гидролиза.

Автор выражает глубокую благодарность за руководство работой к.т.н. Федотову А.Ю.; за помощь в работе сотрудникам лаборатории ККМ № 20 ИМЕТ РАН: чл.-корр. РАН С.М. Баринову, чл.-корр. РАН Комлеву В.С., к.т.н. Егорову А.А.; к.т.н. Тетериной А.Ю., асп. Смирнову И.В., асп. Зобкову Ю.В.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 18-33-20258 мол_а_вед «Создание термодинамической модели формирования низкотемпературных фосфатов кальция на границе раздела фаз».

Список литературы:
1. Shurtakova D., Yavkin B., Gafurov M., Mamin G., Orlinskii S., Kuznetsova L., Bakhteev S., Ignatyev I., Smirnov I., Fedotov A., Komlev V. Study of radiation-induced stable radicals in synthetic octacalcium phosphate by pulsed EPR // Magnetic Resonance in Solids. Electronic Journal. 2019. V. 21. № 1. P. 19105
2. Komlev V.S., Popov V.K., Mironov A.V., Fedotov A.Y., Teterina A.Y., Smirnov I.V., Bozo I.Y., Rybko V.A., Deev R.V.) 3D printing of octacalcium phosphate bone substitutes // Front. Bioeng. Biotechnol. 2015. 3:81.
3. Glenske K., Donkiewicz P., Köwitsch A., Milosevic-Oljaca N., Rider P., Rofall S., Franke J., Jung O., Smeets R., Schnettler R., Wenisch S., Barbeck M. Applications of Metals for Bone Regeneration // Int. J. Mol. Sci. 2018. V. 19. P. 826.

ПРИМЕНЕНИЕ БИОСОВМЕСТИМОГО МЕДИЦИНСКОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА БАЗЕ СПЛАВА Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr ПРИ СОЗДАНИИ ЭНДОПРОТЕЗА ТАЗОБЕДРЕННОГО СУСТАВА

Березина Н.В.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской Академии наук,
e-mail:bnv2397@gmail.com

В настоящее время одной из важнейших задач, стоящей перед врачами и материаловедами из многих стран, является разработка новых безникелевых металлических медицинских сплавов для изготовления имплантатов и их частей. Это позволит улучшить качество жизни пациентов после травм и обширных операций. Несмотря на достаточно широкий ряд материалов, ни один не обладает комплексом свойств, требуемым для длительного безопасного применения в организме человека: высокие прочностные свойства, коррозионная и усталостная сопротивляемость, приемлемая реакция организма или полное ее отсутствие. Существующие материалы для восстановления и замены, в частности, фрагментов костной ткани и суставов имеют ряд существенных недостатков и требуют доработки, как с точки зрения коррозионной стойкости, так и биомеханического соответствия тканям организма. На данный момент для изготовления эндопротеза в основном используются сплавы, такие как нержавеющая сталь, Co-Cr-Mo, и Ti-6Al-4V, которые могут выдерживать большие нагрузки и, в отличие от керамических материалов, не являются хрупкими. Поэтому целью данной работы являлось исследование возможности применения медицинского композиционного материала на основе сплава Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr при создании эндопротеза тазобедренного сустава.

Вначале готовили навески металлов, соответствующие составу Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr масс%. Плавка навесок проводилась в электродуговой вакуумной печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом LK8 фирмы LEYBOLD-HERAEUS (Германия). Далее в этих условиях полученные слитки сплавляются в единый слиток . Следующим этапом была прокатка полученных слитков. Прокатка происходила на реверсивном стане ДУО-300 без предварительного подогрева слитка, что свидетельствует о высокой пластичности сплава.

В работе проводилось изучение механических свойств полученных пластин, исследование прочности при растяжении проводили на универсальной испытательной машине INSTRON 3382 со скоростью растяжения 1 мм/мин. На одну экспериментальную точку испытывали по 3 образца. Изучалось влияние деформации при продольном и поперечном растяжении на свойства материала. Определялись значения условного предела текучести $\sigma_{0,2}$, предела прочности $\sigma_в$ и относительное удлинение, результаты усредненных значений представлены в таблице 1.

Таб. 1. Средние значения механических свойств

Примечание	Отн. удл.	Предел текучести (МПа)	Предел прочности (МПа)	Нагрузка (Н)	Площадь ($мм^2$)

Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr (%, вес) пластина поперек	15,42	380,23	738,82	4158,6	5,52
Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr (%, вес) пластина вдоль	15,56	371,22	785,73	4244,4	5,52

Также измеряли микротвердость образца в 5 точках для каждой половины, чтобы проверить равномерное распределение результатов по всему объему. Нагрузка подбиралась опытным путем: оптимальной оказалась нагрузка – 500. Время выдержки 15 секунд, после чего индентор поднимается. Обработка результатов производилась с помощью встроенного программного обеспечения.

Испытывали два образца: 1 – с отжигом, 2 – без отжига.

Среднее значение микротвердости по Виккерсу:

Для образца без отжига: 260 HV;

Для образца с отжигом: 205 HV.

Материал, исследуемый в работе, обладает необходимыми механическими свойствами для изготовления изделий медицинского назначения. Обладает высоким пределом прочности и способен выдерживать нагрузку в 30-50 раз больше веса нормального человека.

Основываясь на литературных источниках можно говорить о том, что получение сплавов на основе титана-ниобия, легированных танталом и цирконием, позволяют создать материал с ЭПФ, с высокими прочностными, коррозионными характеристиками.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении экспериментов и обсуждения полученных результатов чл-корр. РАН Колмакову А.Г. и к.т.н. Баикину А.С.

Список литературы:

1. Konushkin S, Sergienko K, Baikin A, Kolmakova A, Berezina N, Mikhailova A, Morozova Y, Balashov E, Kolmakov A, Sevostyanov M. Ti-(15-25)Nb-5Ta alloy plate hardness research for medical applications // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2020. P.6. DOI:10.1088/1757-899X/848/1/012101

2. Sevost'yanov M.A., Nasakina E.O., Baikin A.S., Sergienko K.V., Konushkin S.V., Kaplan M.A., Seregin A.V., Leonov A.V., Kozlov V.A., Shkirin A.V., Bunkin N.F., Kolmakov A.G., Simakov S.V., Gudkov S.V. Biocompatibility of new materials based on nano-structured nitinol with titanium and tantalum composite surface layers: experimental analysis in vitro and in vivo // Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2018. Vol. 29. P.33. DOI: 10.1007/s10856-018-6039-3

3. *Michel Assad, Nicolette Jackson* Biocompatibility Evaluation of Orthopedic Biomaterials and Medical Devices: A Review of Safety and Efficacy Models // Encyclopedia of Biomedical Engineering, 2019, Pages 281-309.

4. *Sergienko K.V., Sevost'yanov M.A., Konushkin S.V., Nasakina E.O, Baikin A.S., Shatova L.A., Kolmakov A.G.* Investigation of static properties of medical alloys Ti-(20-30)Nb-(10-13)Ta-5Zr // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 347 (2018) 012049. DOI:10.1088/1757-899X/347/1/012049

5. *Nadim James Hallab, Joshua James Jacobs* Orthopedic Applications // Biomaterials Science (Third Edition), 2013, Pages 841-882.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ ОКТАЗАМЕЩЕННЫХ 4-(ФЕНИЛ/ЦИКЛОГЕКСИЛ)ФЕНОКСИ-ФТАЛОЦИАНИНАТОВ С Mg(II), Al(III), Zn(II)

Ботнарь А.А.

Россия, Ивановский государственный химико-технологический университет, filippova_aa@stud.isuct.ru

Фотосенсибилизаторы в фотодинамической терапии рака, которые способны накапливаться в раковых клетках, под действием лазерного излучения генерируют активные формы кислорода, что приводит к гибели раковых клеток в результате окислительного стресса. Фталоцианина являются важными объектами исследований и практического применения в различных областях науки и промышленности, начиная с использования в качестве красителей и пигментов, заканчивая компонентами для медицинских применений [1,2]. Благодаря особенностям молекулярной структуры фталоцианиновых макромолекул соединения имеют более интенсивную

длинноволновую полосу поглощения, к тому же их поглощение смещено в красную область спектра, где оптическое окно прозрачности биологической ткани выше (690 – 1050 нм), что расширяет терапевтические возможности использования. Кроме того, относительно несложная модификация хромофорного скелета фталоцианинов открывает возможности для молекулярного дизайна путем варьирования периферических заместителей и центрального катиона металла для получения молекул с заданными свойствами.

С этой целью в работе получен ряд октазамещенных комплексов фталоцианина с бифенилокси-/ циклогексилфенокси-фрагментами на периферии с металлами Mg(II), Al(III), Zn(II) и исследованы их спектрально-люминесцентные свойства.

Первый этап работы заключался в получении модифицированного фталонитрила для синтеза комплексов. Путем нагревания смеси 4-бром-5-нитрофталонитрила и соответствующего производного фенола в растворе ДМФА были получены 4,5-ди(R-феноксифталонитрилы с выходом продукта порядка 75%. Фталоцианиновые комплексы получали сплавлением полученного нитрила с солями металлов в присутствии тиомочевины с выходами продуктов от 40% до 80%. Полученные соединения были охарактеризованы ЯМР-, ИК-спектроскопией, масс-спектрометрией, элементным анализом.

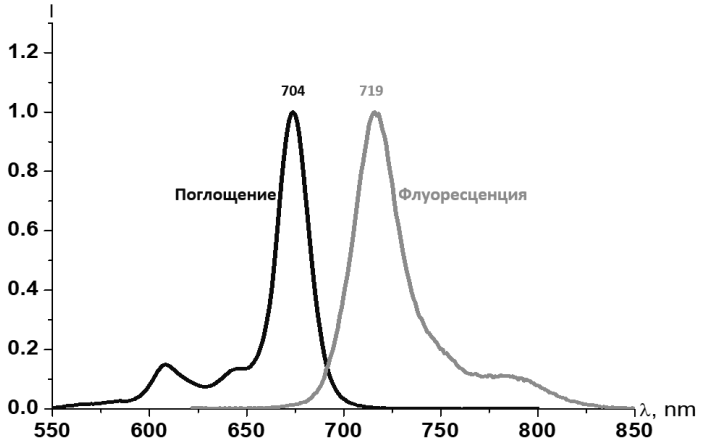


Рис. 1. Типичные спектры поглощения и флуоресценции исследуемых комплексов фталоцианинов в растворе хлороформа.

В спектрах поглощения фталоцианиновых комплексов наблюдаются характерное поглощения в области Q-полосы около 670-690 нм, связанные с π – π^*-переходом с ВЗМО на НСМО и поглощение в области В-полосы (УФ-область) около 300-400 нм, что вызвано переходами электрона с более глубоких занятых молекулярных орбиталей. Обнаружено влияние металла-комплексообразователя на положение Q-полосы, проявляющееся в ее батохромном сдвиге при переходе от комплексов с Zn к соответствующим комплексам с алюминием. При этом природа оксиарильных заместителей практически не оказывает влияние на положение полос поглощения.

Далее были исследованы флуоресцентные свойства макроциклов в растворах хлороформа и тетрагидрофурана. Спектр флуоресценции характеризуется наличием интенсивной полосы при 700 нм, а также присутствием сателита при 760 нм. Показано, что наибольшее значение квантового выхода флуоресценции имеют комплексы с магнием и алюминием, для которых характерен малый атомный вес металла, по сравнению с комплексами цинка.

Автор благодарит научного руководителя - доц., к.х.н. Вашурина А.С.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 17-73-20017).

Список литературы:

1. Thomas, A. Phthalocyanine research and applications / A. Thomas. – CRC Press, 1990. – 283 p.

2. Soganci, T. Comparative investigation of peripheral and nonperipheral zinc phthalocyanine-based polycarbazoles in terms of optical, electrical, and sensing properties / T. Soganci, Y. Baygu, N. Kabay // ACS applied materials & interfaces. - 2018. - V. 10. - № 25. - P. 21654-21665.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АУСТЕНИТНОЙ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ С ДОБАВЛЕНИЕМ СЕРЕБРА

Горбенко А.Д.

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

Как любая деятельность, направленная на удовлетворение нужд широких масс населения, медицина нуждается в дешевых и доступных изделиях. Но так как объектом медицинской деятельности являются жизнь и здоровье человека, эти изделия обязаны удовлетворять высокие требования к химическим и физическим свойствам. Частыми требованиями к ним являются коррозионная стойкость и низкая стоимость. Поэтому в области здравоохранения широкое применение получили аустенитные нержавеющие стали, обладающие сочетанием вышеперечисленного и хороших механических свойств, таких как прочность, пластичностью и сопротивление усталости. Эта группа сталей также обладает дополнительным преимуществом в виде хорошей закаливаемости [1].

Большим плюсом является биосовместимость аустенитных нержавеющих сталей, однако существует риск возникновения адсорбции органических молекул, например, белков. Это явление приводит к образованию на поверхности материала биопленки, которая увеличивает коррозионный эффект и может стать источником бактериального заражения. Для устранения обозначенной проблемы нержавеющие стали подвергают легированию, наносят на изделия защитные покрытия и тому подобное. Обзор недавних исследований показал, что добавление Ag в нержавеющие стали может придать им антибактериальные свойства, при этом позволяя избежать необходимости в модификации поверхности медицинских изделий [2].

В ходе работы получены слитки коррозионностойких сталей с содержанием хрома 17%, никеля 10% и другими легирующими элементами в вакуумных плавильных печах. Изучено влияние добавления серебра в сталь на ее механические свойства. Подробный химический состав полученных образцов приведен в таблице 1.

Табл. 1. – Химический состав коррозионностойких сталей.

	C	Cr	Ni	Ag	Si	Mn	Mo	P	S	N
Сплав №1	0,023	16,75	10,09	0	0,43	1,82	2,05	0,041	0,009	0,073
Сплав №2	0,023	16,75	10,09	0,2	0,43	1,82	2,05	0,041	0,009	0,073
Сплав №3	0,023	16,75	10,09	0,5	0,43	1,82	2,05	0,041	0,009	0,073

Исследование прочности при растяжении проводили на универсальной испытательной машине INSTRON 3382 со скоростью растяжения 1 мм/мин. Плоские образцы с головками изготавливали из пластин и вырезались на электроэрозионном станке. Такая форма необходима для минимизации влияния захватов на результаты исследования образцов. На одну экспериментальную точку испытывали по 5 образцов. Определялись значения относительного удлинения, условного предела текучести и предела прочности. Результаты проведенных испытаний приведены в таблице 2.

Табл. 2. – Обработанные результаты исследования.

Сплав №	Отн. удл.	Предел текучести	Предел прочности	Нагрузка	Длина	Ширина	Толщина	Площадь поперечного сечения
	(%)	(MPa)	(MPa)	(kgf)	(mm)	(mm)	(mm)	(mm^2)
1	47,94	492,26	681,52	159,50	10	1,99	1,15	2,29
2	41,87	506,23	675,18	159,50	10	1,98	1,17	2,32
3	31,50	474,39	634,38	159,40	10	1,98	1,25	2,46

На основании полученных данных можно сделать вывод, что все образцы обладают хорошей пластичностью (от 31,50 % до 47,94 %) и прочностью (от 634,38 до 681,5 МПа). Условный предел текучести также изменяется в зависимости от состава сплава в пределах от 474,39 до 506,23 МПа. Сравнительная диаграмма результатов представлена на рисунке 1.

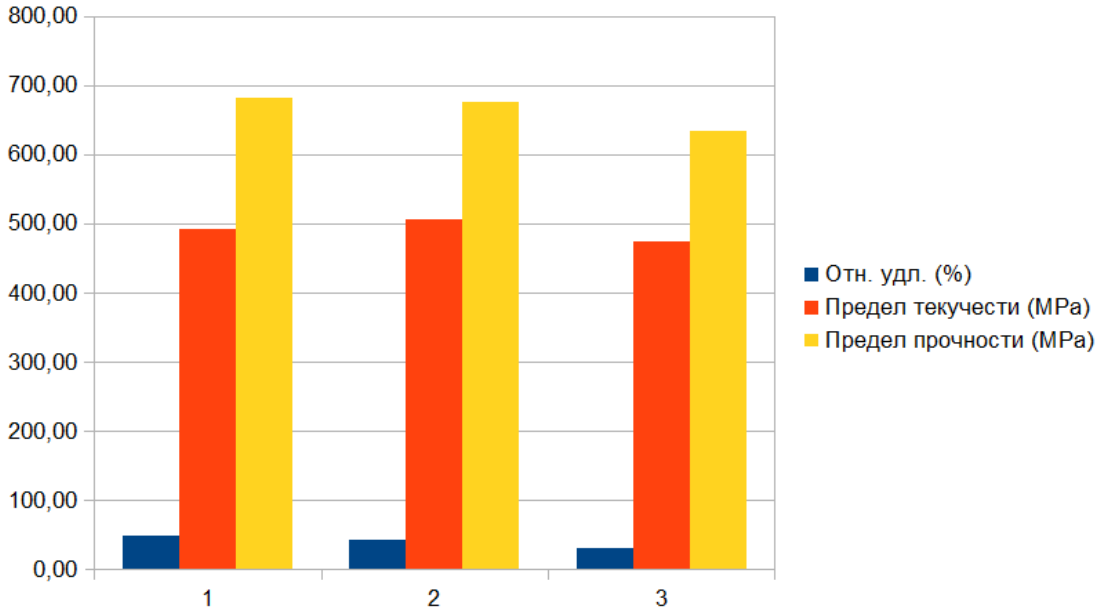


Рис. 1. – Сравнительная диаграмма мех. свойств сплавов.

Результаты показывают, что добавление серебра с увеличением массовой доли уменьшает механические свойства стали. Минимальная пластичность оказалась у стали с добавлением 0,5% серебра и составила 31,5%, минимальная прочность наблюдается у этой же стали – она составила 634,4 МПа. Максимальные характеристики показала сталь без добавления серебра. Они составили 47,94% по относительному удлинению и 681,5 МПа по пределу прочности.

Для изучения структуры отрезались небольшие кусочки от выплавленных слитков и пластин после пластической деформации на электроэрозионном станке. Подготовку образцов проводили путем последовательного шлифования после запрессовки на шлифовальном круге. В слитках наблюдали однофазную структуру с крупными зернами аустенита, в пластинах после горячей прокатки произошла рекристаллизации структуры, в результате чего она стала мелкозернистой.

В ходе исследований получены результаты механических испытаний, созданы шлифы после выплавки и после прокатки, по которым определялась структура и ее изменение. В слитках наблюдается структура с крупными зернами аустенита, а в слитках после горячей прокатки, структура имеет ярко выраженную мелкозернистую структуру. Полученные в ходе испытаний данные показывают, что добавление небольшого количества серебра уменьшает механические свойства стали.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении экспериментов и обсуждении полученных результатов д.т.н. Кургановой Ю.А., д.т.н. Фахуртдинову Р.С. и Каплану М.А.

Список литературы:

1. Арзамасов Б.Н., Материаловедение: Учебник для вузов / Б.Н. Арзамасов, В.И. Макарова, Г.Г. Мухин и др.; Под общ. ред. Б.Н. Арзамасова, Г.Г. Мухина - М. : Издательство МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2008. - 648 с. - ISBN 978-5-7038-1860-2

2. Николаев Н.С., Любимова Л.В., Пчелова Н.Н., Преображенская Е.В., Алексеева А.В. Использование имплантатов с покрытием на основе двумерно-упорядоченного линейно-цепочечного углерода, легированного серебром, для лечения перипротезной инфекции // Травматология и ортопедия России. 2019. №4.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО АНТИБАКТЕРИАЛЬНОГО ПОКРЫТИЯ ШИРОКОГО СПЕКТРА ДЕЙСТВИЯ НА ОСНОВЕ НИТРИДА БОРА

Гудзь К.Ю.

Национальный Исследовательский Технологический Университет «МИСиС», Россия, Москва, 119049, Ленинский проспект 4, e-mail: kristinkagudz@mail.ru

В большинстве случаев осложнения, возникающие при хирургических вмешательствах, являются следствием возникновения бактериальных инфекций. В настоящее время, терапия

антибиотиками является основным методом борьбы с инфекциями. Негативным последствием широкого применения антибиотиков является рост устойчивости патогенных бактерий. В связи с этим, разработка альтернативных методов подавления бактериальных инфекций является важной научной задачей. Одним из наиболее перспективных методов подавления бактериальной инфекции является нанесение тонких антибактериальных пленок на поверхность имплантата. Особый интерес представляет изучение возможности механического повреждения бактерий вследствие их непосредственного контакта с наноструктурированной поверхностью. Целью данной работы является разработка наноструктурированного антибактериального покрытия на основе гексагонального нитрида бора (*h*-BN) [1].

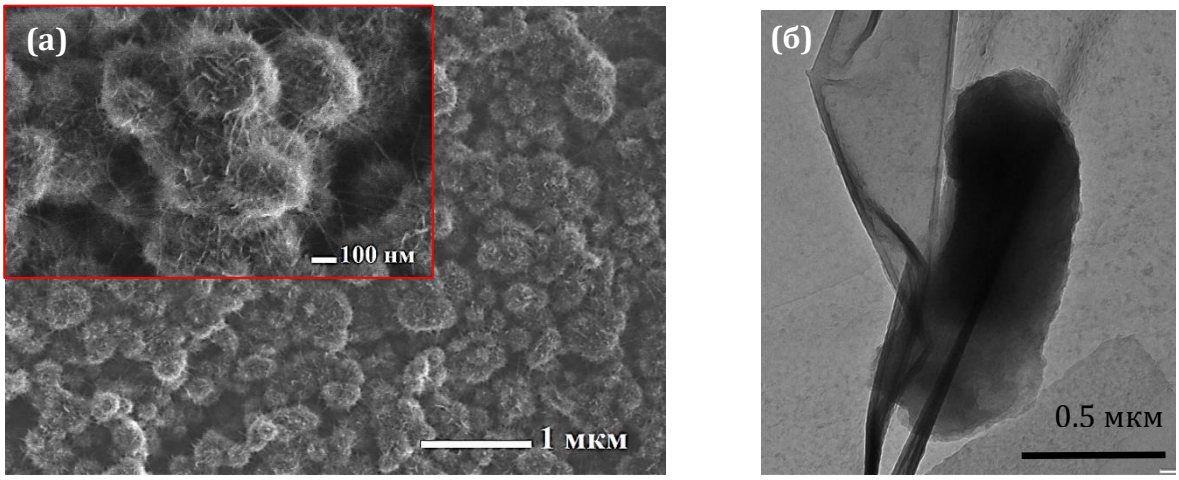


Рис.1. (а) СЭМ-изображения покрытия *h*-BN; (б) ПЭМ-изображения клеток E. coli во время контакта с покрытием BN

Нанесение покрытия *h*-BN осуществлялось в горизонтальном трубчатом реакторе, с использованием аморфного бора и аммиака в качестве реакционного газа. Полученное покрытие (рис.1а) было образованно наносферами, покрытыми многочисленными нанолистиками и наноиглами толщиной менее 15 нм. Покрытия были модифицированы различными антибиотиками широкого спектра действия (гентамицин, амфотерицин В). Были изучены сорбционные и десорбционные свойства покрытия методами спектрофотометрии и жидкостной хроматографии. Показано, что покрытие *h*-BN обладает высокой сорбционной способностью и высвобождает загруженный антибиотик в течение длительного времени (9-11 дней).

Биологические исследования показали, что все типы покрытий *h*-BN оказали бактерицидное и фунгицидное действие. Кроме того, не модифицированное наноструктурированное покрытие *h*-BN также проявило выраженный бактерицидный эффект. Исследования, проведенные непосредственно в колонне электронного микроскопа, показали, что наноструктурные элементы покрытия повреждают клеточную мембрану, что приводит к потере целостности клеток и их гибели (рис.1б).

Установлено, что эффективность бактерицидного воздействия на клетки E.coli K-261 за счет непосредственного физического контакта сопоставима с действием антибиотиков. Также показано, что за счет комбинации различных терапевтических компонентов, полученные покрытия эффективны для одновременного подавления бактериальной и грибковой инфекции.

Автор выражает благодарность за руководство работой д.ф.-м.н., проф. Штанскому Д.В.; за помощь в работе сотрудникам НИЛ «Неорганические наноматериалы» НИТУ «МИСиС». Работа выполнена при финансовой поддержке Российским научным фондом (договор № 20-19-00120).

Список литературы:

1, K.Y. Gudz, A.T. Matveev, E.S. Permyakova, A.V. Bondarev, A. Manakhov, D. Sidorenko, S.Y. Filippovich, A.V. Brouchkov, S.G. Ignatov, D.V. Shtansky, Antibiotic-loaded nanosheet/nanoneedls-based BN films as a promising platform to suppress bacterial and fungal infections, ACS Applied Materials & Interfaces https://doi.org/10.1021/acsami.0c10169

СИНТЕЗ ГИДРОКСИАПАТИТОВ КАЛЬЦИЯ, ДОПИРОВАННЫХ ИОНАМИ РЗЭ И ЛИТИЯ

Демина А.Ю.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН,
deminaanna97@gmail.com

Гидроксиапатит (ГА) $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ по своему фазовому и химическому составу эквивалентен неорганическому компоненту костной ткани в теле человека и составляет до 2/3 от ее общей массы. Вследствие этого ГА обладает высокими остеокондуктивными свойствами и является одним из самых привлекательных материалов для имплантатов в ортопедии и стоматологии [1]. Помимо этого, ГА широко используется в качестве покрытий на поверхности имплантируемых металлов/сплавов для повышения остеоинтеграции [2]. Однако, несмотря на свои превосходные биологические свойства, чистая керамика из ГА все еще ограничена в клиническом применении из-за низких механических свойств [3]. В настоящее время исследовательский интерес сосредоточен на выявлении решений для улучшения механических и биологических свойств ГА, а также приобретения нетипичных для биоматериалов из ГА антибактериальных или люминесцентных свойств. Это может быть достигнуто путем допирования ГА-материалов различными элементами.

Объяснение механизма легирования ГА ионом металла заключается в следующем. Общая формула апатитов – $M_{10}(YO_4)_6X_2$ (M: Ca^{2+}, Sr^{2+}, Pb^{2+}, ..., YO_4: PO_4^{3-}, VO_4^{3-}, ... и X: F^-, OH^-, Cl^-, ...). В кристаллизующейся структуре апатитов существуют две неэквивалентных позиции, которые можно охарактеризовать катионами, отмеченными M (I) и M (II). Благодаря такой специфической структуре, они способны образовывать твердые растворы и реализовывать различные замещения.

Так, например, литий может быть использован в качестве легирующей добавки для ГА, так как улучшает спекаемость керамики и снижает растворимость ГА [4]. Как сообщается в литературе, литий присутствует в организме человека в следовых количествах и установлен как необходимый для организма элемент [5]. Некоторые из его соединений, такие как карбонат лития (Li_2CO_3), являются недорогими лекарственными средствами и уже более 60 лет используются в гематологии и психиатрии для лечения биполярных расстройств и в качестве дополнения к антидепрессантам [6]. Кроме того, также сообщалось о стимулирующем действии лития (в виде хлорида и карбоната лития) на пролиферацию клеток человека, таких как бета-клетки щитовидной железы и поджелудочной железы, а также о его влиянии на уровень паратиреоидного гормона, влияющего на гомеостаз кальция и используемого для лечения остеопороза [7]. В небольшом количестве литий встает на позицию кальция в ГА, образуя биоматериал с высокой прочностью, быстрой скоростью деградации и способностью стимулировать активность остеобластов *in vitro* [7]. Таким образом, Li-ГА считается перспективным материалом для конструирования костно-тканевых каркасов.

Также, в последнее время активно исследуется допирование ГА редкоземельными элементами, которые не только увеличивают прочность и улучшают биологические характеристики, но и добавляют новые уникальные свойства: антибактериальные, люминесцентные, электрические и магнитные [9].

Таким образом, настоящая работа направлена на получение порошков гидроксиапатитов, допированных литием и/или редкоземельными элементами методом водного осаждения из растворов нитрата кальция и гидрофосфата аммония. В качестве источника Li^+ использовали раствор карбоната лития, Ln^{3+} - раствор нитрата лантанида. pH среды поддерживали на уровне 11 ± 0,5, срок старения осадка составил 24 ч, затем осадок фильтровали на воронке Бюхнера, переносили в спирт, дезагрегировали в нем, и снова фильтровали на воронке. Сушку проводили при температуре 70-80 °C и просеивали через сито с размером ячейки 96 мкм.

Синтезированные и термообработанные при 1200 и 1300 °C порошки были исследованы с помощью рентгенофазового анализа (РФА) для определения фазового состава, параметров элементарной ячейки и ОКР. Изменение массы и тепловые эффекты при непрерывном нагреве до 1300 °C изучали методом дифференциального термического анализа (ДТА), процессы спекания изучали методом дилатометрии.

Автор выражает благодарность за руководство работой к.т.н. Петраковой Н.В. (ИМЕТ РАН), д.т.н. Чижевской С.В. (РХТУ), к.х.н. Жукову А.В.(РХТУ) и сотрудникам лаборатории №20, №33 и №4 ИМЕТ РАН за помощь в выполнении работы и проведении исследований.

Работа выполнена в рамках Госзадания 075-00947-20-00.

Список литературы:
1. Баринов С.М., Комлев В.С. Биокерамика на основе фосфатов кальция. М.: Наука. 2005. 204 с.
2. Elliot J.C.. Structure and Chemistry of Apatite and Other Calcium Orthophosphates // Series Inorganic Chemistry. 1994. Vol. 18. P. 1-61.
3. Mayer I., Berger U., Markitziu A. et al. The uptake of lithium ions by synthetic carbonated hydroxyapatite // Calcified Tissue International. 1986. Vol. 38. № 5. P. 293–295.
4 Jansen J.A., Leon B. Thin calcium phosphate coatings for medical implants. New York: Springer. 2009. 338 p.
5. Schrauzer G. N. Lithium: Occurrence, Dietary Intakes, Nutritional Essentiality // Journal of the American College of Nutrition.2002. Vol. 21. № 1. P. 14–21.
6. Focosi D., Azzara A., Kast R.E. et al. Lithium and hematology: established and proposed uses // J. Leukocyte Biol. 2009. Vol. 85. P. 20–28.
7. Satija N.K., Sharma D., Afrin F. et al. High Throughput Transcriptome Profiling of Lithium Stimulated Human Mesenchymal Stem Cells Reveals Priming towards Osteoblastic Lineage // PLoS ONE. 2013. Vol. 8. №1. e55769.
8. Uskoković V. Ion-doped hydroxyapatite: An impasse or the road to follow? // Ceramics International. 2020. Vol. 46. № 8. P. 11443-11465.

МОЖЕТ ЛИ МАТРИЦА КОЛЛОИДНОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ ПОВЫСИТЬ ФОТОУСТОЙЧИВОСТЬ ИНКАПСУЛИРОВАННОГО ЛИПАМИДА?

Долинина Е.С.
Россия, Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, terrakott37@mail.ru

Разработка инновационных лекарственных форм является актуальной проблемой современности. Многочисленные теоретические и экспериментальные исследования свидетельствуют о том, что инкапсулирование лекарственных веществ в коллоидный диоксид кремния может кардинально изменить физико-химические и функциональные свойства лекарственного вещества, и полученные композиты могут служить платформой для создания новых лекарственных форм с улучшенными фармакологическими и потребительскими характеристиками. Важной задачей является создание продуктов с повышенной устойчивостью к действию факторов окружающей среды (температура, излучение, влажность т пр.) в процессе их производства и хранения.

Данная работа является частью разработки новой лекарственной формы антиоксиданта липамид, который в своей традиционной форме обладает рядом серьезных недостатков, снижающих его эффективность и безопасность. Одним из таких недостатков является деградация антиоксиданта под действием света. Было предположено, что матрица диоксида кремния сможет повысить фотоустойчивость липамида в составе гибридного материала. С этой целью золь-гель методом были синтезированы композиты липамида с немодифицированным диоксидом кремния, а также с органомодифицированными матрицами (метил-, меркаптопропил-, аминопропилмодифицированными матрицами диоксида кремния). Образование композитов было доказано методом ИК-Фурье спектроскопии.

Для получения кинетических кривых фотодеградации твердые образцы синтезированных материалов, а также кристаллического липамида подвергались УФ облучению (лампа Feron CAB31Вб, мощность 18 Вт, световой поток 1010 лм, $\lambda_{макс}$ = 365 нм) в камере с отражающими плоскостями. В камере поддерживалась температура 25±3^{0}С. После облучения в течение фиксированных промежутков времени образцы помещались в водно-спиртовую смесь (40 об.% этанола). Количество липамида, оставшегося неизменным после облучения, определялось спектрофотометрически по понижению интенсивности характеристического абсорбционного пика при 332 нм, связанного с присутствием S-S связи в 1,2- дитиолановом цикле молекулы липамида. Следует отметить, что в литературе полностью отсутствует информация о фотоустойчивости липамида.

Кинетические кривые фотодеградации были описаны моделями нулевого, первого и второго порядка. Установлено, что фотодеградация свободного и инкапуслированного липамида подчиняется кинетическому закону второго порядка. Сравнение рассчитанных констант скорости второго порядка позволило выявить композиты, в которых фотоустойчивость липамида выше, чем

липамида в свободном виде. Сделано предположение о механизме фотозащиты инкапсулированного липамида.

Выражаю благодарность руководителю научной группы кандидату химических наук, старшему научному сотруднику ИХР РАН Парфенюк Е.В.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 19-73-00040 «Новые гибридные материалы на основе дисульфидных антиоксидантов и коллоидного диоксида кремния с улучшенными физико-химическими и функциональными свойствами».

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ГИДРОГЕЛИ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ ДЛЯ КОСМЕТОЛОГИИ И МЕДИЦИНЫ: СИНТЕЗ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Долинина Е.С.

Россия, Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук,
terrakott37@mail.ru

Благодаря уникальному сочетанию таких свойств, как способность удерживать большое количество воды, высокая пористость, отличные вязкоупругие свойства и т.д., гидрогели представляют особый интерес для разработки новых материалов для биомедицины и косметологии. Главный недостаток полимерных гидрогелей, которые широко применяются как в медицине, так и в индустрии красоты заключается в том, что они быстро разлагаются под действием различных факторов биологической среды (энзимы, микробные атаки, pH), что значительно укорачивает время функционирования этих материалов. Альтернативой таким материалам могут выступить гидрогели диоксида кремния, которые обладают набором важных биологических, механических и физико-химических свойств.

Важным условием синтеза является порядок добавления компонентов в реакционную смесь. Хорошо известно, что порядок смешения реагентов в синтезе органических и неорганических соединений может значительно повлиять на продукты синтеза и их выход. Поэтому цель данного исследования состояла, прежде всего, в изучении эффекта порядка смешения компонентов при золь-гель синтезе гидрогелей диоксида кремния на их физические свойства: плотность, пористость, размер частиц, модули упругости при механическом воздействии. Так как свое потенциальное применение гидрогели могут найти в косметологии и медицине, были получены гидрогели с pH ~ 7, для чего сначала был получен золь путем гидролиза прекурсора (тетраэтоксисилана), катализируемого кислотой (HCl), затем он был разделен на две равные по объему порции, из которых одна порция золя добавлялась в фосфатный буферный раствор (з/б), а ко второй порции золя добавлялся фосфатный буферный раствор (б/з), также выяснения влияния концентрации катализатора на образование золя синтез проводили с использованием кислоты различной концентрации (0.25 М, 0.50 М, 1.0 М).

Физические свойства синтезированных гидрогелей показывают, что концентрация кислоты и порядок смешения оказывают заметное влияние на указанные физические параметры, а также внешний вид гидрогелей. Например, плотность выше для материалов, приготовленных добавлением буфера в золь, однако для пористости наблюдается обратная тенденция, также следует отметить, что для большинства гидрогелей, приготовленных добавлением буфера в золь, распределение частиц мономодальное, а для приготовленных наоборот – полимодальное.

Таким образом, с целью оптимизации условий золь-гель синтеза гидрогелей диоксида кремния, представляющих интерес в качестве основы для разработки новых мягких форм лекарственных препаратов и композиций для косметологии, выявлено влияние порядка смешения компонентов и концентрации катализатора в ходе процедуры синтеза на физические свойства гидрогелей. Показано, что, варьируя указанные условия синтеза, можно изменить плотность, пористость гидрогелей, увеличить или уменьшить их отклик на механические воздействия в несколько раз. Эффект порядка смешения объяснен структурными особенностями гидрогелей, обусловленными различными условиями структурирования материалов при добавлении нейтрализующего агента в золь диоксида кремния и наоборот. Рост концентрации катализатора образования золя (HCl) приводит к увеличению количества жидкой фазы и рыхлым структурам гидрогелей, которая менее стабильна при механическом воздействии.

Выражаю благодарность руководителю научной группы кандидату химических наук, старшему научному сотруднику ИХР РАН Парфенюк Е.В.

Работа выполнена при поддержке Государственного задания Минобрнауки России № 01201260483.

ЖЕЛЕЗО-ЗАМЕЩЕННЫЙ ГИДРОКСИАПАТИТ ДЛЯ МУЛЬТИФУНКЦИОНАЛЬНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

Донская Н.О.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, nadyadonskaya89@gmail.com

Гидроксиапатит (ГА) широко известен как биоматериал, используемый в костной хирургии в качестве неорганического матрикса. Доказано, что наличие примесей переходных металлов в структуре ГА способно изменить такие физико-химические свойства как растворимость, магнитные свойства, биохимическая активность [1]. Однако недавние исследования показали, что возможности ГА не ограничены лишь областью биокерамики, его можно использовать в качестве адсорбента, катализатора и подложки для катализатора [2]. Благодаря наличию кислотных и щелочных центров, развитой поверхности, способности к ионному обмену, термической стабильности и низкой растворимости в воде, а также способности к широкому спектру катионных и анионных замещений, ГА способен выступить альтернативой широко применяемым катализаторам на основе алюмосиликатов. В связи с этим растет интерес к материалам такого рода и возможности их использования в различных сферах. Настоящая работа направлена на синтез мезопористого железо-замещенного гидроксиапатита и исследование различных характеристик готового материала.

Синтез материалов проводили методом осаждения из водных растворов. Материалы подвергали старению в маточных растворах в течение 21 суток с последующей фильтрацией. В результате синтеза были получены порошки, содержащие 0, 1, 5, 10 и 20 мол.% замещения Ca^{2+} на Fe^{3+}. В качестве методов исследования были выбраны РФА, ИК-спектроскопия, РЭМ и БЭТ.

Согласно результатам РФА все порошки представляют собой однофазный порошок ГА.

Исследование функциональных групп методом ИК-спектроскопии подтвердило присутствие полос OH^- и PO_4^{3-}, характерных для структуры ГА.

Метод растровой электронной микроскопии показал, что размер частиц находится в районе ≤ 30 мкм.

Метод БЭТ подтвердил теорию о том, что данные материалы являются мезопористыми, размер пор по классификации Дубинина находится в диапазоне от 2 до 50 мкм. Удельная поверхность – до 99,8 $м^2/г$.

На основе полученных данных можно сделать вывод, что железо-замещенный ГА является перспективным мультифункциональным материалом с возможностью использования в различных областях.

Автор работы выражает глубокую благодарность чл.-корр. РАН, проф., заслуженному деятелю науки РФ Баринову С.М., чл.-корр. РАН Комлеву В.С., к.т.н. Гольдберг М.А. и всем сотрудникам лаборатории ККМ №20 ИМЕТ РАН, а также к.т.н. Коновалову А.А.

Работа выполнена при поддержке РНФ №20-79-00331 «Разработка каталитических систем на основе нанодисперсного гидроксиапатита и железо-замещенного гидроксиапатита для окисления серосодержащих соединений в нефтепродуктах».

Список литературы:

1. Северин А. В., Панкратов Д. А. Синтез наногидроксиапатита в присутствии ионов железа(III) // Журнал неорганической химии. – 2016. – Т. 61 – № 3. – С. 279-287.
2. Hager A., Fouad Z., El-Maghrabi H., Moustafa Mohamed Moustafa Y.M. A Novel Surface Imprinted Polymer/Magnetic Hydroxyapatite Nanocomposite for Selective Dibenzothiophene Scavenging//Applied Surface Science. – 2017. – №426. – С. 56–66.

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ В СИСТЕМЕ АЛЬГИНАТ НАТРИЯ/ОКФ ОТ ВЫБОРА СШИВАЮЩЕГО АГЕНТА

Зобков Ю.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,
Россия, Москва, 119334, Ленинский проспект 49, e-mail: zyv13@mail.ru

Одной из наиболее важных и актуальных задач практической стоматологии, челюстно-лицевой хирургии, травматологии и ортопедии является создание индивидуальных

биомедицинских изделий, предназначенных для восстановления функций и регенерации утраченных тканей [1,2]. Наиболее перспективным вариантом решения этой проблемы, является развитие аддитивного производства - технологии трёхмерной печати, обеспечивающего персонализацию материалов [3,4].

Для формирования опытных образцов использовали метод трехмерной гелевой печати водными растворами альгината натрия различной вязкости на охлаждаемую подложку с температурой -30 ºС. Изготовление образцов производили на трехмерном гелевом принтере, разработанном и изготовленном во ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН. Жидкий связующий компонент («чернила») готовили на основе 5 масс. % водного раствора альгината натрия. Полученная суспензия помещалась в картридж 3D принтера. В качестве сшивающих агентов использовались водные растворы нитрата железа (III), нитрата стронция и нитрата бария с концентрациями: 0,1, 0,25 и 0,5 М. Полученные матриксы отмывали от побочных продуктов реакции в дистиллированной воде.

Было проведено сравнительное исследование микроструктуры композиционных гидрогелей методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе TESCAN VEGA II SBU (Чехия).

По результатам СЭМ (рис.1), установлено, что вне зависимости от состава сшивающего агента, все образцы имеют равномерную ячеистую структуру с округлыми порами размером 100-250 мкм, и толщиной стенок матрикса 1-5 мкм. В матрикса наблюдается равномерное распределение частиц ОКФ по всему объёму альгината.

Исследование прочности при сжатии композиционных матриксов производили на модельных образцах цилиндрической формы диаметром 9 ± 0,5 мм, и высотой 18 ± 1 мм на электродинамической испытательной системе Instron ElectroPuls E3000.

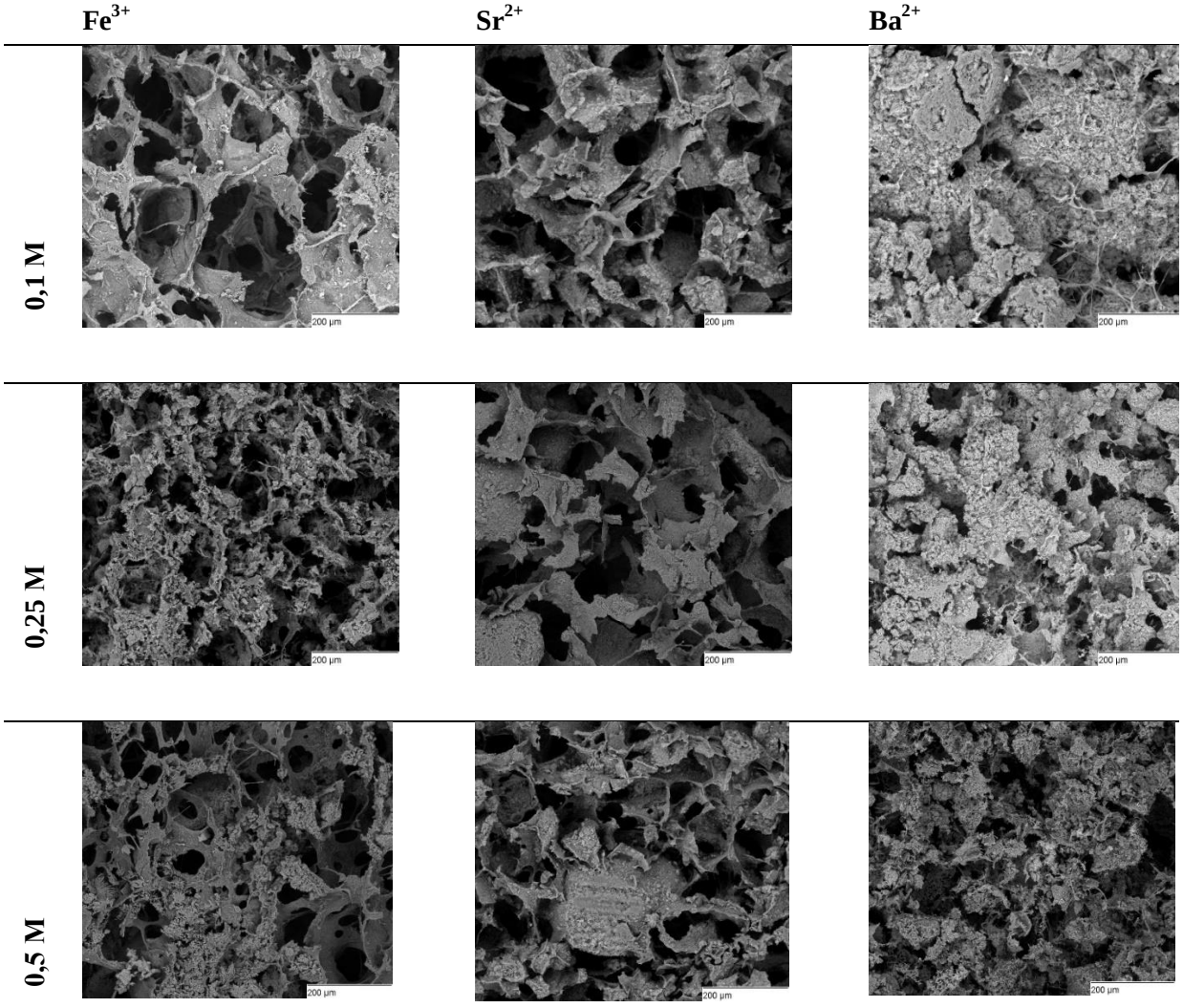


Рисунок № 1. Изображения СЭМ

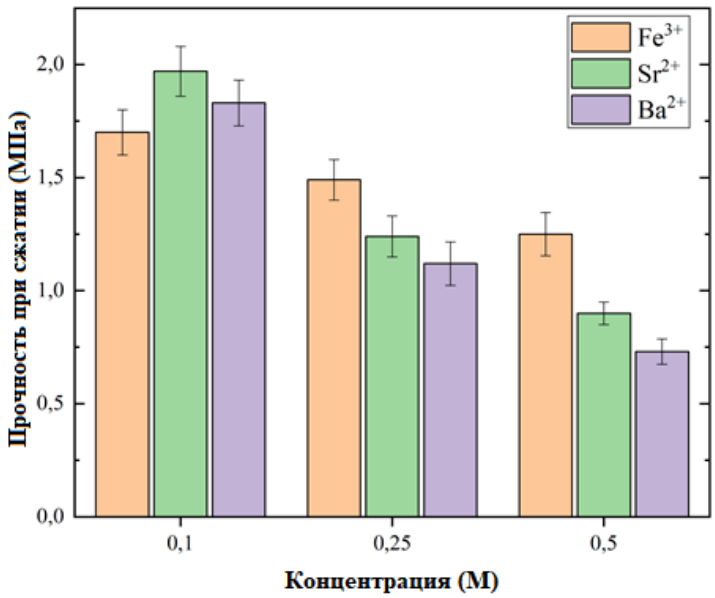


Рис. № 2. Прочность при сжатии матриксов от концентрации и состава сшивающего агента.

Как видно из графика прочности (рис. 2), при использовании любого сшивающего агента механические свойства линейно снижаются с увеличением концентрации растворов. Наибольшей прочностью обладают матриксы «сшитые» раствором нитрата стронция 0,1 М – 1,97 ± 0,11 МПа, наименьшей – «сшитые» нитратом железа (III) 0,5 М – 0,73 ± 0,06 МПа.

Автор выражает глубокую благодарность за руководство работой чл.-корр. РАН Комлеву В.С., чл.-корр. РАН С.М. Баринову; за помощь в работе сотрудникам лаборатории 20 ИМЕТ РАН: к.т.н. Федотову А.Ю., к.т.н. Егорову А.А., к.т.н. Тетериной А.Ю., Смирнову И.В, асп. Баранову О.В.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 18-29-11081 мк «От биоактивной керамики до персонализированных генно-инженерных конструкций».

Список литературы:

1. V. S. Komlev, N. S. Sergeeva, A. Yu. Fedotov, I. K. Sviridova, V. A. Kirsanova, S. A. Akhmedova, A. Yu. Teterina, Yu. V. Zobkov, E. A. Kuvshinova, Ya. D. Shanskiy, S. M. Barinov. Investigation of physicochemical and biological properties of composite matrices in a alginate–calcium phosphate system intended for use in prototyping technologies during replacement of bone // Inorganic Materials: Applied Research, 2016, Vol. 7, No. 4, pp. 630–634.
2. A. A. Egorov, A. Yu. Fedotov, A. V. Mironov, V. S. Komlev, V. K. Popov, Yu. V. Zobkov 3D printing of mineral– polymer bone substitutes based on sodium alginate and calcium phosphate // Beilstein J Nanotechnol., 2016, Vol. 7, pp.1794–1799.
3. N. Sergeeva, V. Komlev, I. Sviridova, V. Kirsanova, A. Fedotov, A. Teterina, Y. Zobkov, S. Barinov. 3D printing of bone/cartilage substitutes based on bioceramics/polymers // Regenerative Medicine, 2015, Vol. 10, No. 07s, pp. 46.
4. A. Yu. Fedotov, A. A. Egorov, Yu. V. Zobkov, A. V. Mironov, V. K. Popov, S. M. Barinov, V. S. Komlev 3D printing of mineral-polymer structures based on calcium phosphate and polysaccharides for tissue engineering // Inorg. Mater. Appl. Res., 2016, Vol. 7, pp. 240.

СИНТЕЗ СЕЛЕН-ЗАМЕЩЕННЫХ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ

Илларионова М.Д.

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

Лечение нарушений костной ткани в результате заболеваний и травм является одной из самых сложных проблем в медицине. Синтетические материалы на основе фосфатов кальция (ФК), такие как керамика, цементы и композиционные материалы, очень перспективны для лечения костных дефектов в широком спектре медицинского применения. Кальцийфосфатные материалы на основе гидроксиапатита ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, ГА) и трикальцийфосфата ($Ca_3(PO_4)_2$, ТКФ) являются наиболее

распространенными, благодаря сходству по химическому и структурному составу с костной тканью и высокой биосовместимости. Введение различных ионов металлов является перспективным методом улучшения свойств ФК, оказывая влияние на структурные свойства, фазовый состав материала и его биологическое поведение в организме. Известно, что ионы кремния (Si^{2+}) и магния (Mg^{2+}) используют для повышения биологической активности материалов [1-3], серебро (Ag^{2+}), цинк (Zn^{2+}), медь (Cu^{2+}) придают ФК антибактериальные свойства [4]. В настоящее время проводятся исследования влияния изоморфных замещений, таких ионов как, стронций (Sr^{2+}), церий (Ce^{3+}), галлий (Ga^{3+}), селен (Se^{4+}) на конечные свойства ФК-материалов [5-7].

Научные исследования доказали, что селен участвует в обмене белков и нуклеиновых кислот, входит в состав ферментов и гормонов, участвует в реакциях воспаления, регенерации и активации иммунитета. Селеносодержащие белки формируют костную и хрящевую ткани, поддерживают работу скелетных и гладких мышц, контролируют гормональный баланс [8]. Дефицит селена может замедлять процесс образования костной ткани [9] и может быть возможным фактором риска остеопороза. Селен широко применяется в фармацевтической промышленности как биологически активная добавка для снижения активности свободных радикалов, замедления окислительных процессов и улучшения функций иммунной системы. В результате этого затормаживается процесс старения, улучшается состояние кожи и качество роговых тканей.

В данной работе предложен подход по замещению фосфатных групп в ФК на оксид селена. Целью работы было изучение особенностей формирования структурных и физико-химических свойств ГА и ТКФ, содержащих оксид селена от 1 до 3 масс. %. В работе использовали классический метод осаждения из водных растворов нитрата кальция ($Ca(NO_3)_2$) и гидрофосфата аммония ($(NH_4)_2HPO$) [10], в качестве источника ионов селена использовали раствор селенита натрия (Na_2SeO_3). Полученные материалы исследовали с помощью рентгенофазового анализа (РФА) для определения фазового состава, метода инфракрасной спектроскопии (ИК) на наличие характерных функциональных групп.

Автор выражает глубокую благодарность за руководство работой чл.-корр. РАН Комлеву В.С., чл.-корр. РАН Баринову С.М.; за помощь в работе сотрудникам лаборатории №20 ИМЕТ РАН: к.т.н. Федотову А.Ю., к.т.н. Егорову А.А., к.т.н. Петраковой Н.В., к.т.н. Тетериной А.Ю., асп. Никитиной Ю.О., асп. Баранову О.В.

Список литературы:

1. Vallet-Regi M., Arcos D. Silicon substituted hydroxyapatites. A method to upgrade calcium phosphate based implants // J. Mater. Chem. 2008. V . 18. P. 1809-1816.
2. Pina S. et al. Influence of setting liquid composition and liquid-to-powder ratio on properties of a Mg-substituted calcium phosphate cement // Actabiomaterialia. 2009. Т. 5. № 4. P. 1233-1240.
3. Webster T.J., Ergun C., Doremus R.H., Bizios R. Hydroxylapatite with substituted magnesium, zinc, cadmium, and yttrium. II. Mechanisms of osteoblast adhesion // Journal of Biomedical Materials Research. 2002, V . 59. № 2. P. 312–317.
4. Fadeeva I.V., Gafurov M.R., Kiiaeva I.A., Orlinskii S.B., Filippov Ya.Yu., Fomin A.S., Davydova G.A., Selezneva I.I., Barinov S.M. Silver, Copper, Zinc and Iron (III) Dopped Tricalcium Phosphate Ceramics For Bone Tissue Regeneration // Bionanoscience. 2016. №6. P. 1-5.
5. Hakan K., Emrah T., Gulsan A., et al. Antimicrobial cerium ion-chitosan crosslinked alginate biopolymerfilms: A novel and potential wound dressing // Int. J. Biol. Macromol. 2017. V . 105. P. 1161-1165.
6. Romieu G., Garric X., Munier S., Vert M., Boudeville P., Calcium–strontium mixed phosphate as novel injectable and radio-opaque hydraulic cement // ActaBiomaterialia. 2010. V . 6. P. 3208-3215.
7. Kolmas, J. Oledzka, E. Sobczak, M. Nałęcz-Jawecki, G. Nanocrystalline hydroxyapatite doped with selenium oxyanions: A new material for potential biomedical applications // Mater. Sci. Eng. C 2014. 39. P . 134-142.
8. Мурох В.И. Роль селена в организме животного и человека / В.И. Мурох, Н.Д. Коломиец, В.С. Петрова, М.А. Гриц, А.Г. Мойсеенок // Весці нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя біялапчных навук. 2002. № 3. С. 99-105.
9. Moreno-Reyes R., Egrise D., Nève J., Pasteels JL., Schoutens A. Selenium deficiency-induced growth retardation is associated with an impaired bone metabolism and osteopenia // J. Bone, Mineral Res. 2001. V . 16. P. 1556-1563.
10. Баринов С.М., Комлев В.С. Биокерамика на основе фосфатов кальция. М.: Наука. 2014. 205 с.

МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ ТЕТРАЗАМЕЩННЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ, СОДЕРЖАЩИХ НА ПЕРИФЕРИИ ЦИКЛОГЕКСИЛФЕНОГРУППЫ

Казарян К.Ю.

Россия, Ивановский государственный химико-технологический университет, kristina@kazaryan.su

Производные фталоцианина (Pc) являются интересными объектами для создания новых материалов [1]. Благодаря гибкости подходов к синтезу, физико-химические свойства фталоцианина могут быть легко модифицированы путем изменения природы металла-комплексообразователя в макроциклической полости его молекулы или введения различных периферийных заместителей [2]. Обнаружено, что наличие объемных групп приводит к снижению агрегации, проявлению жидкокристаллических, сенсорных, флуоресцентных и других полезных свойств.

Интерес к соединениям с циклогексилфеноксизаместителями связан с возможностью синтеза на их основе биологически активных веществ, в том числе лекарственных препаратов [3]. Кроме того, известно, что наличие в молекуле фталоцианина объемных арилоксильных заместителей должно обеспечить им хорошую растворимость в органических растворителях, что облегчит процесс выделения и очистки целевых продуктов, а также расширит возможные области применения этих соединений.

В настоящем сообщении представлены данные по синтезу и спектральным свойствам металлокомплексов тетразамещенных фталоцианинов цинка и магния, содержащих на периферии циклогексилфеноксигруппы.

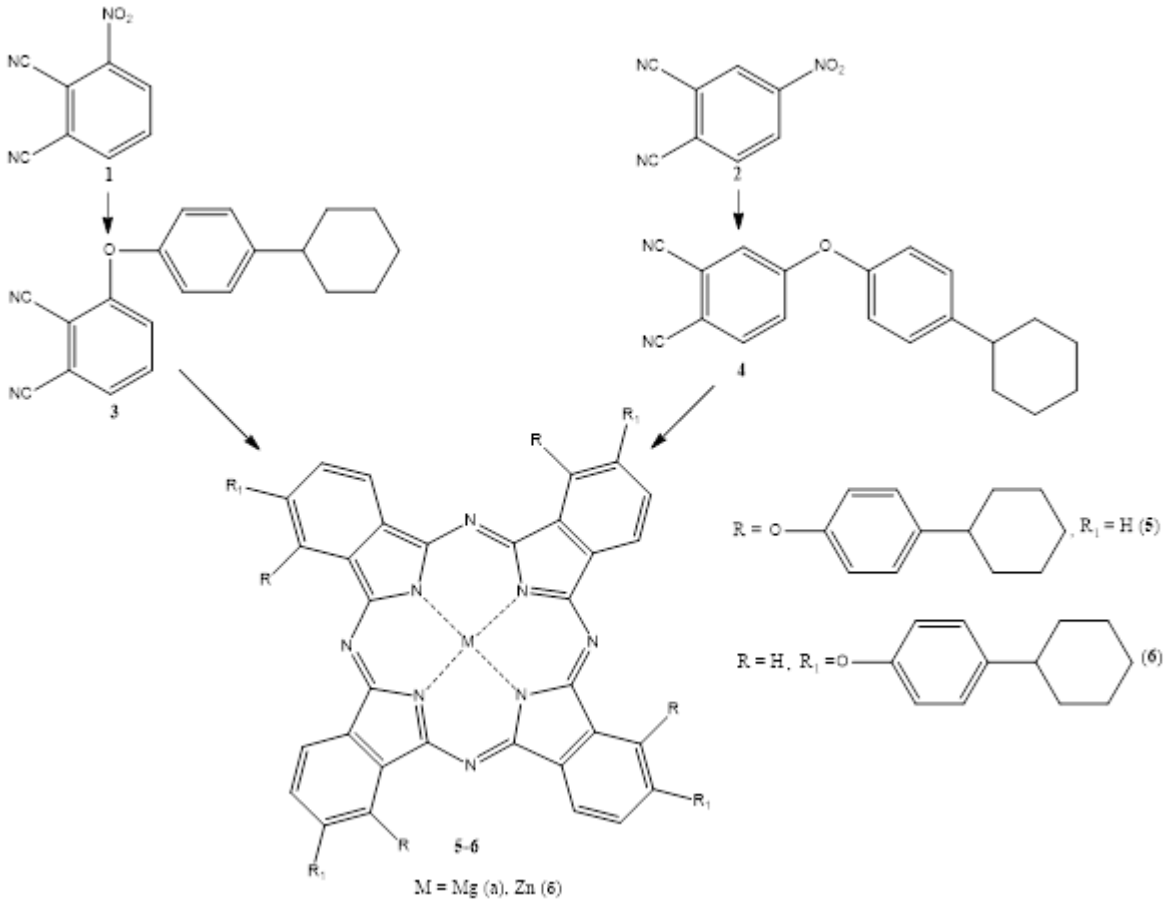


Схема 1

Известно из литературных данные о синтезе фталоцианинов, что наиболее удобным способом является нитрильный. В связи с этим на первом этапе работы были получены 3-циклогексилфенокси- (3) и 4-циклогексилфеноксифталонитрилы (4). Синтез осуществляли нуклеофильным замещение нитрогруппы в 3-нитрофталонитриле (1) или 4-нитрофталонитриле (2) в среде ДМФА при температуре 90-95 ºС в присутствии поташа, выступающего в качестве депротонирующего агента. На следующем этапе работы взаимодействием синтезированных

фталонитрилов 3-4 с ацетатами магния и цинка при температуре 185-190°С в присутствии мочевины синтезировали соответствующие металлокомплексы (5-6) (схема 1).

Полученные фталоцианины (5-6) – порошкообразные вещества сине-зеленого цвета, обладающие хорошей растворимостью в органических растворителях (ацетон, хлороформ, ДМФА).

Строение всех полученных соединений подтверждали MALDI-TOF масс-спектрометрией, ИК, ЯМР и электронной спектроскопией.

Изучены спектральные свойства синтезированных фталоцианинов в органических растворителях. Показано влияние природы металла, местоположение заместителя и растворителя на положение основной полосы. Обнаружено, что при переходе от комплексов магния к цинковым происходит батохромное смещение основной полосы поглощения.

Установлено, что местоположение заместителя в макрокольце оказывает значительное влияние на характер электронных спектров в хлороформе. Так фталоцианины (6), имеющие заместитель в 4 положении находятся в растворителях в основном в мономерном состоянии (рис. 1), в то время как комплексы (5), заместители которых находятся ближе к макрокольцу в 3 положении ассоциированы (рис.2). Наличие полосы поглощения при 745 нм свидетельствует о присутствие в растворе хлороформа J-агрегатов (рис. 2, кривая 2). Титрование пиридином данного раствора приводит к изменению характера спектральных кривых, фиксируется исчезновение полосы поглощения при 745 нм и батохромное смещение Q-полосы на 3 нм (рис. 2, кривая 1).

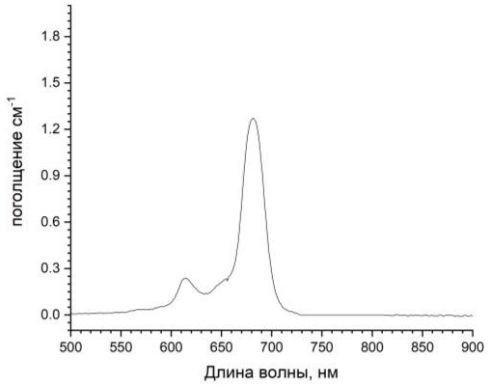


Рис. 1. ЭСП комплекса 6б в хлороформе

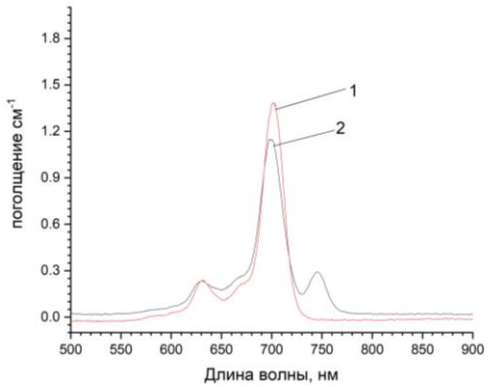


Рис. 2. ЭСП комплекса 5б: 1 – хлороформ с пиридином, 2 - хлороформ-

Автор благодарит научного руководителя - доц., к.х.н. Тихомирову Т.В.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 17-73-20017) с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ».

Список литературы:

1. Wohrle D., Schnurpfeil G., Makarov S.G., Kazarin A., Suvorova O.N. // Macroheterocycles. 2012. V. 5. P. 191. DOI: 10.6060/mhc2012.120990w.

2. Шапошников Г.П., Кулинич В.П., Майзлиш В.Е. Модифицированные фталоцианины и их структурные аналоги. Под ред. О.И. Койфмана. / М.: КРАСАНД. 2012. 480 с.

3. Çetinkaya M., Pişkin M., Altun S., Odabaş Z., Durmus M. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2017. V. 335. P. 17. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2016.11.009.

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ С ДОБАВЛЕНИЕМ СЕРЕБРА И ТИТАНА

Каплан М.А.

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

Материалы из нержавеющей стали используются для медицинских применений благодаря их высокой прочности, пластичности, коррозионной стойкости и низкой стоимости [1]. Биологическая окружающая среда в человеческом теле очень агрессивна для металлов и может вести к адсорбции протеина, образованию биопленки (прикрепление микроорганизмов / бактерий к поверхности материала), и коррозии. Несмотря на широкое применение нержавеющих сталей в качестве

биоматериала и их общую хорошую биосовместимость [2], они не обладают биофункциональными свойствами, такими как совместимость с кровью, остеокондуктивностью и биоактивностью [3]. Для предания материалу дополнительных свойств и повышения биосовместимости выполняют модификацию нержавеющей стали. Недавние исследования показали, что добавление Ag в нержавеющие стали может придать им антибактериальные свойства [4] и решит данную проблему.

Были выплавлены 3 состава нержавеющей стали с содержанием углерода (C) менее 0,3%, хрома (Cr) 17%, никеля (Ni) 10%, марганца (Mn) 2%, молибдена (Mo) 2%, кремния (Si) менее 0,5%, фосфора (P) менее 0,05%, серы (S) менее 0,01%, азота (N) менее 0,08% (состав слитка №1). В слиток №2 также добавляли 0,2%Ag, в слиток №3 добавляли 0,5%Ti и 0,2%Ag.

Первичную деформацию (прокатку) литых заготовок толщиной 10-15 мм проводили методом теплой прокатки при температуре 1100 °C на двухвалковом стане до конечной толщины заготовки 1-1,25 мм. Нагрев заготовок осуществляли в муфельной печи в течение 25 минут.

Исследование прочности при растяжении проводили на универсальной испытательной машине INSTRON 3382 со скоростью растяжения 1 мм/мин. Плоские образцы с головками изготавливали из пластин и вырезались на электроэрозионной резки.

На одну экспериментальную точку испытывали по 5 образцов. Определялись значения относительного удлинения, условного предела текучести и предела прочности (таблица 1).

Табл. 1 – Результаты механических свойств

Сплав №	Отн. удл.	Предел текучести	Предел прочности
	(%)	(MPa)	(MPa)
1	47,94	492,26	681,52
2	41,87	506,23	675,18
3	41,15	453,42	628,72

На основании полученных данных можно сделать вывод, что все образцы обладают хорошей пластичностью (от 41,15% до 47,94%) и прочностью (от 628,72 до 681,52 МПа). Условный предел текучести также изменяется в зависимости от состава сплава в пределах от 453,42 до 506,23 МПа.

Результаты показывают, что добавление небольшого количества серебра, а также серебра и титана уменьшает механические свойства стали. Минимальная пластичность и прочность оказалась у стали с добавление 0,2% серебра и 0,5% титана и составила 41,15% и 628,72МПа соответственно. Максимальные характеристики были у стали без добавления серебра и титана и составили 47,94% по относительному удлинению и 681,5МПа по пределу прочности.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении экспериментов и обсуждении полученных результатов к.т.н. М.А. Севостьянову.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-38-90238.

Список литературы:

1. Galván J.C. et al. In vitro corrosion behaviour of surgical 316LVM stainless steel modified by Si+ ion implantation - An electrochemical impedance spectroscopy study // J. Alloys Compd. 2016. Vol. 676. P. 414–427.

2. Chen Q., Thouas G.A. Metallic implant biomaterials // Mater. Sci. Eng. R Reports. 2015. Vol. 87. P. 1–57.

3. Biomedical Engineering - From Theory to Applications // Biomedical Engineering - From Theory to Applications / ed. Reza Fazel-Rezai. 2012.

4. Sreekumari K.R. et al. Silver containing stainless steel as a new outlook to abate bacterial adhesion and microbiologically influenced corrosion // ISIJ Int. 2003. Vol. 43, № 11. P. 1799–1806.

ВЛИЯНИЕ ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРОПИТКИ ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫХ МАТЕРИАЛОВ БИОЦИДНЫМ СОСТАВОМ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА

Каримуллин И.И.

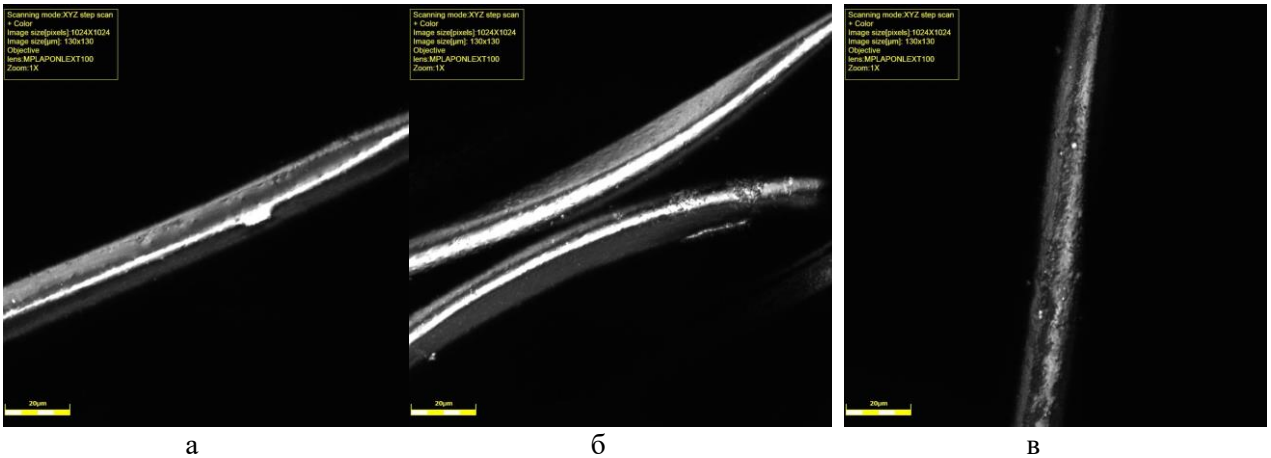
Россия, Казанский национальный исследовательский технологический университет, e-mail: ilikero@mail.ru

На сегодняшний день особую актуальность получила разработка текстильных материалов и изделий с антибактериальными свойствами, что связано с повышенными санитарно-гигиеническими требованиями не только к текстилю медицинского назначения, но и материал, используемым для производства носочно-чулочного ассортимента и термобелья. При этом для производства современных трикотажных материалов широкое применение получили синтетические волокна, что связано с доступностью сырья для их производства, высокими физико-механическими свойствами. Кроме того, синтетические волокна могут использоваться в изделиях, осуществляющих влаговыводящую функцию, а также в отличии от натуральных волокон не являются субстратом для развития микроорганизмов.

Для получения антибактериального текстиля применяются биоциды нового поколения, в состав которых входят наночастицы серебра, известные антибактериальным и альгицидным действием [1]. Однако, синтетические волокна обладают пониженной гигроскопичностью, что препятствует их равномерной пропитке биоцидными составами. Для решения данной задачи предложено использовать обработку синтетических текстильных материалов высокочастотной емкостной (ВЧЕ) плазмой пониженного давления, как эффективный и экологически безопасный метод модификации текстильных волокон.

В качестве объекта исследования выбрано полипропиленовое (ПП) трикотажное полотно. Для проведения высокочастотной плазменной обработки применялась экспериментальная опытно-промышленная ВЧЕ-плазменная установка [2]. ВЧЕ плазменная обработка производилась при мощности разряда W_p=2,0 *кВт,* времени обработки *t=10 мин,* расходе плазмообразующего газа воздуха G = 0,03 *г/с*, давлении в вакуумной камере P = 21 *Па* [3, 4]. Образцы трикотажа до и после плазменной модификации пропитывались биоцидным составом на основе наночастиц серебра в течении 10 мин, сушка образцов осуществлялась при нормальных условиях.

Оценка влияния предварительной ВЧЕ плазменной обработки на эффективность пропитки трикотажных ПП материалов биоцидным составом осуществлялась методом конфокальной лазерной сканирующей микроскопии (КЛСМ). Результаты КЛСМ представлены на рис. 1.



а б в

Рис. 1. – КЛСМ-изображение ПП волокна: а – контрольный образец; б – образец, пропитанный биоцидным составом, без предварительной ВЧЕ плазменной обработки; в – образец, пропитанный биоцидным составом, с предварительной ВЧЕ плазменной обработкой

Полученные результаты свидетельствуют, что предварительная ВЧЕ плазменная модификация ПП волокнистых материалов режиме W_p=2,0 *кВт, t=10 мин,* $G_{воздух}$ = 0,03 *г/с, P = 21 Па*, позволяет эффективно пропитать исследуемые материалы биоцидным составом на основе наночастиц серебра, а равномерное распределение антибактериальной пропитки по поверхности

волокон гарантирует однородность проявления антибактериальных свойств материалами по всей их площади.

Автор выражает благодарность научным руководителям д.т.н. Вознесенскому Э.Ф. и к.т.н. Тимошиной Ю.А.

Список литературы:

1. Zhang X.-F., Liu Z.-G., Shen W., Gurunathan S. Silver Nanoparticles: Synthesis, Characterization, Properties, Applications, and Therapeutic Approaches. Int. J. Mol. Sci. 2016, 17, 1534.
2. Сергеева Е.А. Модификация синтетических волокнистых материалов и изделий неравновесной низкотемпературной плазмой. Свойства, структура, технологии / Е.А. Сергеева, В.С. Желтухин, И.Ш. Аблдуллин. – Казань: КГТУ, 2011. – 210 с.
3. Karimullin I.I., Karnoukhov A.E., Skidchenko E.A., Makhotkina L.Yu, Voznesensky E.F., Trofimov A.V. Research of the effect of radio-frequency capacitive plasma treatment in the medium of hydrocarbon gas on properties of the surface of glass fibers. Journal of Physics: Conference Series, Volume 1328, Issue 1, article id. 012040 (2019).
4. Karnoukhov A.E., Karimullin I.I., Skidchenko E.A., Tikhonova N.V., Garifullin A.R., Romanov E. O., Voznesensky E.F., Miftakhov I.S. Studying the effect of RF-plasma treatment on the indicators of adhesion of inorganic fibers to the polymeric binder. Journal of Physics: Conference Series, Volume 1328, Issue 1, article id. 012041 (2019).

РАЗРАБОТКА БИОСОВМЕСТИМОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА «НАНОСТРУКТУРНЫЙ NiTi –ПОЛИЛАКТИД С ГЕПАРИНОМ»

Колмакова А.А.

Россия, Федеральное Государственное Бюджетное Учреждение Науки Институт Металлургии и Материаловедения им. А.А. Байкова Российской Академии Наук, fairy.anastasiya@mail.ru

На сегодня большинство тяжелых заболеваний связано с непроходимость, закупоркой участков транспортных систем человеческого организма. Такие заболевания необходимо диагностировать на ранней стадии, что, к сожалению, не происходит в большинстве случаев. Когда консервативным способом вылечить пациента невозможно, используют медицинские изделия типа «стент», «кава-фильтр» и др. Их установка происходит эндоваскулярно, без хирургического вмешательства, а область введения катетера обезболивается местным анестетиком [1-2].

Вместе с тем эти вмешательства могут привести к неблагоприятным последствиям, есть риск возникновения осложнений при имплантации, в послеоперационный период, при извлечении изделия или в отдаленный период. Осложнения имплантации регистрируются в 4-15% случаев. Осложнения, связанные с длительным нахождением имплантанта, включают в себя тромбообразование, рестеноз, смещение, фрагментацию (от 3% до 69%) и другие, что может привести даже к летальному исходу. Все еще ищутся пути окончательного устранения данных проблем [3].

Имплантаты первых поколений были сделаны из чистого металла. Однако применение голометаллических изделий сопровождается рисками послеоперационных осложнений: тромбоза, рестеноза, развитие аллергической и воспалительной реакций в месте установки и др. Для снижения риска послеоперационных осложнений на имплантаты наносят покрытия. Покрытия 1-ого и 2-ого поколения часто вызывали воспаления, так же было выявлено, что голометаллические устройства без покрытия более устойчивы к тромбообразованию. Сейчас основные направления развития покрытий:

1. покрытие с использованием в качестве матрицы для лекарственного средства полилактида с лекарством Biolimus A9. Однако оно очень хрупкое, и в процессе установки изделия может отделиться от материала основы.
2. полностью биоразлагаемые устройства на основе полилактида или магния. Но установка временных изделий возможна лишь в части случаев, так же у них низкие механические характеристики, что еще больше сужает круг их применения.

Одно из решений для исключения проблем на раннем этапе послеоперационного периода: покрытие металла однородным слоем биосовместимого биодеградируемого полимера, служащего матрицей для противотромбозного лекарственного агента и обеспечивающего возможность равномерной контролируемой доставки лекарственного агента в течение заданного времени.

Целью данной работы являлась разработка биосовместимого композиционного материала с основой из наноструктурного NiTi и биодеградируемым лекарственным полимерным слоем (полилактид с гепарином) для медицинских изделий типа «кава-фильтр» с сопутствующим противотромбозным терапевтическим воздействием.

Материалом для исследований служили: очищенная отполированная проволка из наноструктурного NiTi диаметром 280 мкм, полилактид, гепарин. Микроструктурный никелид титана может вызывать аллергические реакции, связанные с выходом ионов никеля [4]. Наноструктурный никелид титана в 2-3 более стоек к коррозии, а также имеет повышенные механические характиристики [5].

Полилактид является биоразлагаемым и биосовместимым полимером, относящимся к классу алифатических сложных полиэфиров, мономерам 2-гидроксипропановая кислота. Биодеградация полилактида происходит в несколько стадий: гидролитический распад макромолекул; мономеры и олигомеры перерабатываются в биогенные органические соединения: кислоты, спирты и другие; они в свою очередь превращаются в углекислый газ и воду. В качестве лекарства был выбран гепарин - антикоагулянт прямого действия, относится к группе среднемолекулярных *гепаринов*, замедляет образование фибрина.

Методика создания композиционного материала включала: приготовление раствора полилактида, введение в раствор гепарина, перемешивание, нанесение методом окунания на проволоку, сушка.

Было установлено, что в скорость растворения полилактида не зависит от количества полимера. Наблюдается линейная зависимость биодеградации от количества дней. За 60 суток пленки деструктировали менее 10%. Исследования зависимости концентрации в растворе от времени проводили с помощью дифференциальной спектроскопии. В первые несколько суток выход гепарина из полимерного слоя происходит наиболее интенсивно, к 30 суткам остается не менее 50% гепарина. При исследовании структуры с помощью СЭМ композиционного материала из сплава NiTi с биоразлагаемым поверхностным слоем на основе ПЛА с гепарином 1 % от массы полимера, видно, что поверхность однородная, гомогенная без дефектов. При увеличении процента лекарства, появляются трещины. Полученный КМ обладает высокой адгезионной связью между компонентами, высокими механическими свойствами ($\sigma_в$ 1400±6 МПа; δ 17%). Установлено, что разработанный КМ по оценке биосовместимости in vitro не оказывает токсического действия. Поверхностный слой обеспечивает локальную контролируемую доставку лекарственного агента в течение заданного времени.

Список литературы:

1. Комарницкая М. И., Сажнов Д.Н. Оценка венозных тромбоэмболических осложнений у пациентов с имплантированными кава-фильтрами // КГМУ. 2017. №1. С. 6-10.
2. Шарафеев А.З., Глущенко Л.В. Современные подходы к имплантации кава-фильтров при угрозе тромбоэмболии легочных артерий // ГБОУ ДПО. 2016. Т.24. №2. С.177-183.
3. Рыбакова У. С., Ивасев С. С., Раводина Д. В. Технологии создания биосовместимых покрытий на импланты// Решетневские чтения, 2016. С. 341-324.
4. Zhang, Y.; Zhang, Z.; Xie, Y.; Wang, S.; Qiu, Q.; Zhou, Y.; Zeng, G. Toxicity of nickel ions and comprehensive analysis of nickel ion-associated gene expression profiles in THP-1 cells //Molecular medicine reports. – 2015. – Т. 12. – №. 3. – С. 3273-3278.
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. Исследование коррозионной стойкости и биосовместимости нитинола // Перспективные материалы. ¬ 2014.¬ №. 7. ¬ С. 37-49.

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СПЛАВЕ Ti-(15-25)Nb-5Ta (ат.%)

Конушкин С.В.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, venev.55@mail.ru

В настоящее время активно обсуждается возможность применения сплавов, состоящих из Ti, Nb и Ta, для изготовления медицинских имплантатов. Ti является основным материалом для изготовления костных имплантатов. Это объясняется высокой устойчивостью титана к коррозии как на воздухе, так и при соприкосновении с биологическими жидкостями, в результате чего на его

поверхности образуется оксидная пленка, делая материал биосовместимым. Его механические характеристики, включая оптимальное соотношение прочность — вес и легкость в обработке, также способствуют широкому применению в имплантологии. Титан способствует остеоинтеграции с окружающей костью, и именно это качество обусловливает его успешное применение для дентальных и ортопедических имплантатов. Nb обладает отличной коррозионной стойкостью, хорошей биосовместимостью и остеогенезом как один из пяти элементов, которые не вызывают неблагоприятных реакций тканей. Кроме того, Nb является сильным β-стабилизатором в сплавах Ti и потенциальным материалом для замены твердых тканей, способствуя уменьшению модуля Юнга. Та хорошо известен как один из наиболее перспективных металлических биоматериалов благодаря его исключительной биосовместимости in vitro/in vivo и хорошей коррозионной стойкости. Поэтому Та используется в качестве заменителя костного трансплантата, в хирургии позвоночника, эндопротезировании тазобедренного и коленного суставов и т.д. [1]. Таким образом, сплавы системы Ti-Nb-Ta состоят из биосовместимых металлов, а также могут проявлять эффект сверхупругости и эффект запаздывания, обладают низким модулем Юнга.

Для изготовления медицинских имплантатов важно знать и управлять фазовым составом сплава. В данной работе рассматривалось влияние содержания Nb на структуру и фазовый состав сплавов Ti-Nb-Ta, т.к. от содержания в сплаве α’’-фазы зависит проявление эффекта сверхупругости и эффекта памяти формы [2].

Известно, что сплавы Ti-Nb-Ta проявляют эффект сверхупругости и эффект памяти формы в достаточно узком интервале составов, поэтому был выбран ряд сплавов, соответствующих этому интервалу: Ti-15Nb-5Ta, Ti-20Nb-5Ta, Ti-25Nb-5Ta [3].

В качестве исходных металлов использовались иодидный титан, ниобий марки Nb-1, тантал марки ТВЧ. Плавка навесок проводилась в атмосфере аргона при давлении 0,4 атм. в электродуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом LK200DI фирмы Leybold-Heraeus (Германия). Прокатка происходила на реверсивном стане ДУО-300. Нагрев осуществлялся непосредственно перед деформацией в печи KYLS 20.18.40/10 фирмы HANS BEIMLER с максимальной температурой 1350°С.

Отжиг образцов проводился в вакуумной печи сопротивления ЭСКВЭ-1,7.2,5/21 ШМ13 (Термотехник-МЛ, Россия).

Рентгеновские дифрактограммы были получены на приборе ARL X`TRA (излучение CuKα) в геометрии параллельного пучка. Прибор был откалиброван по стандартному образцу NIST SRM-1976a, погрешность положения рефлексов не превышала 0,010 2θ. Параметр кристаллической решетки уточняли экстраполяцией на $\Theta=90^0$ по методу Нельсона-Райли в программе «Origin-2017», величину микродеформации кристаллической решетки основной фазы определяли по методу Вильямсона-Холла в программе «HighScore Plus» (PanAnalytical). Количественное содержание кристаллических фаз оценивали по методу корундовых чисел.

Подготовку образцов для металлографических исследований проводили путем последовательного шлифования после запрессовки на алмазном диске Piatto с зернистостью P120 в течении 5 мин, P220 в течении 10 мин, P600 в течении 15 мин, на алмазном диске тонкого шлифования Aka-Allegran-3 с суспензией DiaMaxx Poly с размерами алмазных частиц 6 мкм, на бархате Akasel NAPAL с суспензией DiaMaxx Poly с размерами алмазных частиц 3 и 1 мкм, Микроструктуру выявляли травлением в растворе плавиковой и азотной кис-лот с дистиллированной водой в соотношении $HF:2H_2SO_4:7H_2O$. Шлифы протирали раствором течении 20-30 с, промывали водой и этиловым спиртом. Исследования проводили с помощью светового микроскопа Neophot 2 производства Carl Zeiss Jena.

Статические и динамические механические испытания проводились на универсальной испытательной машине INSTRON 3382 со скоростью растяжения 1 мм/мин. Обработка результатов испытаний при определении характеристик механических свойств проводились в соответствии с ГОСТ 1497-84 с помощью программного обеспечения INSTRON Bluehill 2.0.

Автор выражает благодарность за помощь в обсуждении результатов экспериментов чл.-корр., д.т.н. А.Г. Колмакову, к.т.н. М.А. Севостьянову и К.В. Сергиенко.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (идентификатор гранта RFMEFI60419X0242).

Список литературы:

1. Жукова Ю.С. Получение и исследование свойств сверхупругих сплавов Ti-Nb-Ta, Ti-Nb-Zr медицинского назначения. М.: МИСиС, 2013. 167 с.

2. E.O. Nasakina, S.V. Konushkin, M.I. Baskakova, I.M. Fedyuk, K.V. Sergienko, A.S. Baikin, M.A. Kaplan, M.A. Sevostyanov, A.G. Kolmakov. The Production of a Thin Wire of Ti-Nb-Ta-Zr Shape Memory Alloy for Medical Devices // J Material Sci Eng (Journal of Material Sciences & Engineering) 2018, Volume 7, Issue 1, 430-436 DOI: 10.4172/2169-0022.1000430
3. Kim, H. Y., & Miyazaki, S. (2016). Several Issues in the Development of Ti–Nb-Based Shape Memory Alloys. Shape Memory and Superelasticity, 2(4), 380–390. doi:10.1007/s40830-016-0087-7

ФОРМИРОВАНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА КЕРАМИКЕ ИЗ β− ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТА

Котяков А.А.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,
Россия, Москва, 119334, Ленинский проспект 49, e-mail: a.kotyakov@mail.ru

Фосфаты кальция (ФК) являются идеальными биоматериалами для восстановления костной ткани из-за сходства их химической структуры и минеральной фазы с биологическими тканями человека. Основными достоинствами материалов на основе ФК являются хорошая биологическая совместимость в сочетании с хорошей адгезией белков и протеинов [1]. Кроме того, продуктами разложения ФК являются Ca^{2+} и PO_4^3, которые являются основными составляющими кости и эмали в организме человека. Однако, существует ряд факторов, из-за которых применение ФК в хирургии сильно ограничено. К примеру, неконтролируемая скорость резорбции, низкая скорость остеоинтеграционных процессов и малая удельная поверхность имплантата, что способствует недостаточной адгезии и пролиферации клеток и белков на поверхности имплантата [2]. В связи с этим, в данной работе был предложен способ активации поверхности керамики на основе β−модификаций трикальцийфосфата (ТКФ, $Ca_3(PO4)_2$) и формирования покрытия на основе дикальцийфосфат дигидрата (ДКФД, $CaHPO_4{\cdot}2H_2O$) с дальнейшей перекристаллизацией в триклинный октакальций фосфат пентагидрат (ОКФ, $Ca_8H_2(PO_4)_6{\cdot}5H_2O$) в химически активных буферных растворах на основе ацетата натрия [3]. Разработаный буферный раствор позволяет обеспечить оптимальную буферную ёмкость, которую достаточно для формирования низкотемпературных модификаций фосфатов кальция.

Установлены оптимальные значения условий формирования однородных покрытий ДКФД на β− ТКФ керамики: раствор состава CH_3COONa (1,5 М), H_3PO_4 (1,55 М), со значением pH=4; соотношение керамики и раствора 10 $м^2$/л; температура выдержки 37 °С; время выдержки 24 ч. С последующим гидролизом в ОКФ в буферном растворе на основе 1,5М ацетата натрия со значением pH 9±0,1, температура раствора 37±1 °С, время процесса 48 ч.

Разработан способ получения покрытий на основе низкотемпературных фосфатов кальция путем химической трансформации биокерамики на основе и β-ТКФ, через промежуточную фазу ДКФД. Данный способ позволяет получить покрытия на основе ОКФ, который является прекурсором биологического ГА на костных имплантатах сложной геометрической формы. Морфология, размер и толщина покрытия зависит от исходного фазового состава подложки. Кристаллизация ДКФД и ОКФ на подложке приводит к увеличению удельной поверхности и смачиваемости материала, это обусловлено ориентацией и размером образующихся кристаллов ДКФД и ОКФ. ОКФ характеризуется наибольшими значениями удельной поверхности и лучшими гидрофильными свойствами по сравнению с другими ФК.

Автор выражает благодарность за руководство работой к.т.н. Федотову А.Ю.; за помощь в работе сотрудникам лаборатории № 20 ИМЕТ РАН: чл.-корр. РАН Комлеву В.С., чл.-корр. РАН Баринову С.М., к.т.н. Егорову А.А., асп. Смирнову И.В., асп. Зобкову Ю.В., асп. Баранову О.В.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ 18-33-20258 мол_а_вед), доступ к научной базе данный осуществлялся при поддержке государственного задания № 007-00129-18-00.

Список литературы:

1. Баринов С.М., Комлев В.С. Биокерамика на основе фосфатов кальция. - М.: Наука, 2005.
2. M. Wong, J. Eulenberger, R. Schenk, and E. Hunziker, "Effect of surface topology on the osseointegration of implant materials in trabecular bone," J. Biomed. Mater. Res., vol. 29, pp. 1567-75, 1995.

3. Федотов А.Ю., Смирнов И.В., Баринов С.М., Комлев В.С. Высокопористая биокерамика на основе октакальциевого фосфата. Перспективные материалы. 2017. № 4. С. 23-28.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КОСТНЫХ ЦЕМЕНТОВ В СИСТЕМЕ ФОСФАТ КАЛЬЦИЯ-ФОСФАТ МАГНИЯ НА ОСНОВЕ ФАЗЫ НЬЮБЕРИТА

Крохичева П.А.

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

Создание костных цементов и керамики на основе смешанных кальций-магниевых фосфатов является перспективным направлением в биоматериаловедении и позволяет достичь синергии преимуществ обоих компонентов системы. Известно, что фосфаты кальция являются основным минеральным компонентом костной ткани и обеспечивают биосовместимость и остеокондуктивность материалов на их основе. В тоже время, магний является важнейшим элементом в организме человека, стимулируя пролиферации остеобластов и оказывая тем самым воздействие на их минерализацию. В работе [1] был произведен синтез костных цементов в системе (Ca+Mg)/P=2 методом осаждения из водных растворов, среднее время схватывания цементов составило 8-10 мин, прочность 36-40 МПа. Таким образом, была продемонстрирована возможность применения таких кальций-магниевых фосфатных костных цементов (КМФЦ), как альтернатива кальций-фосфатных цементов (КФЦ) для замещения дефектов костной ткани,

В данной работе был произведен синтез порошков костных цементов в системе CaO-MgO-P_2O_5 (рисунок 1) с соотношением (Ca+Mg)/P=1,67 с замещением магния 20, 40 и 60 мол.% методом осаждения из водного раствора солей по реакции 1. Были получены образцы цементов, применяя цементную жидкость на основе NaH_2PO4, установлено время схватывания и изучено структурно фазовое состояние образцов. Исследование механических свойств показало среднее значение прочности 26±2 МПа. Было показано отсутствие острой цитотоксичности цементных образцов в отношении клеток человека MG-63 в исследованиях *in vitro*. Совместно с ФГУ Московским научно – исследовательским онкологическим институтом им П.А. Герцена, так же было проведено исследование костных цементов *in vivo* на примере подкожной имплантации гранул мышам линии BxD в срок 2, 4 и 8 недель, и заполнением костного дефекта в области проекции большеберцовой кости крысам линии Вистар в срок 3, 6 и 12 недель.

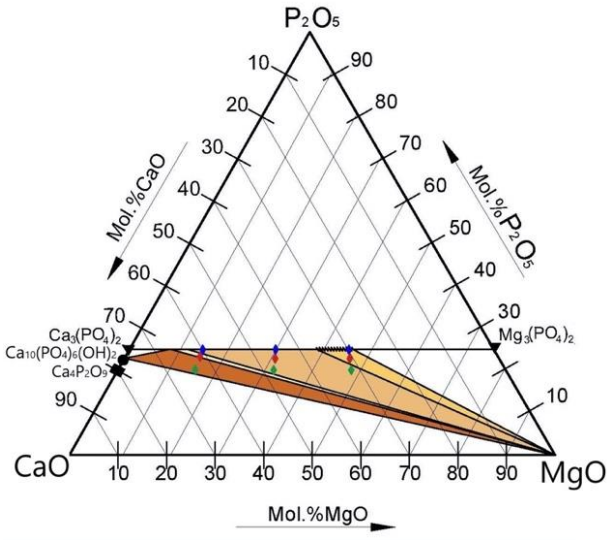


Рис.1-Диаграмма состояния системы CaO-MgO-P_2O_5 при 1000 °C

$$(10\text{-}10x)Ca(NO_3)_2+10xMg(NO_3)_2+8NH_4OH+6(NH_4)_2HPO_4= Ca_{(10\text{-}10x)}Mg_{10x}(PO4)_6(OH)_2+20NH_4NO_3+6H_2O, \quad (1)$$

где x=0,2;0,4;0,6

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант № 18-33-20170-мол-а-вед «Костные цементы на основе фосфатов кальция и магния с антибактериальными свойствами: введение антибиотика и катионные замещения».

Список литературы:

1. Goldberg M. A., Smirnov V. V., Antonova O. S., Smirnov S. V., Shvorneva L. I., Kutsev S. V., Barinov S. M. Magnesium-substituted calcium phosphate cements with (Ca+ Mg)/P= 2 // Doklady Chemistry. – 2016. – V. 467. – №. 1. – P 100-104.

МИКРОШАРИКИ НА ОСНОВЕ ЧИСТОГО ОКСИДА ИТТРИЯ ДЛЯ ЯДЕРНОЙ МЕДИЦИНЫ

Лисафин А.Б.

Россия, Обнинск, ООО «Технокерамика», a.lisafin@technokeramika.ru

Ядерная медицина находится на стадии ритмичного развития, рост потребностей в новых типах радиофармпрепаратов обусловлены в первую очередь ростом числа онкологических заболеваний, одним из способов лечения которых является локальная радиотерапия пораженного органа (радионуклидная терапия). Злокачественные опухоли печени — это актуальная проблема современной онкологии. Основным методом лечения, позволяющим добиться наиболее длительной выживаемости, является хирургическое. Однако резекция печени у больных с опухолевым поражением печени возможно лишь в 20 % случаев [1]. В последние годы в практику активно внедряется новый метод лечения злокачественных опухолей печени — радиоэмболизация печени. В основе метода лежит селективное внутриартериальное введение стеклянных или резиновых микрошариков, содержащих радионуклид, в результате чего происходит местное лучевое воздействие на опухолевую ткань [2, 3]. Наиболее удачной формой для введения микроисточников радиации в этих случаях являются микрошарики размеров, сопоставимых с диаметрами кровеносных сосудов.

Первые разработки, связанные со сфероидизованными стеклообразными материалами для ядерной медицины, начались более 10 лет назад. В настоящее время стеклянные микрошарики на основе системы $17Y_2O_3–19Al_2O_3–64SiO_2$ (YAS) диаметром 20–30 мкм широко и успешно применяются в радиотерапии за рубежом. Перед введением микрошариков в организм больного они подвергаются реакторному облучению и становятся β-излучателем в результате образования изотопа ^{90}Y (период полураспада = 64,1 ч). При введении в непосредственной близости от опухоли такие активированные стеклянные микрошарики могут обеспечить большую локализованную дозу β-излучения. При этом ^{90}Y является чистым бета-излучателем, без собственной гамма-линии. Содержание Y_2O_3 в стекле в микрошариках ограничено только 17 мол.%. Актуальным становится разработка химически стойких микрошариков с более высоким содержанием Y_2O_3 с целью снижения массы вводимой дозы препарата.

Обработка производилась на атмосферной высокочастотной индукционной плазменной установке мощностью 1000 кВ•А, частота 440 кГц, плазмообразующий газ-воздух, расход газа 150 $м^3$/ч. В качестве исходного порошка использовали оксид иттрия чистотой 99,9% производства Иртышского Химического комбината, гранулометрический состав которого имеет частицы размером 20-40 микрон.

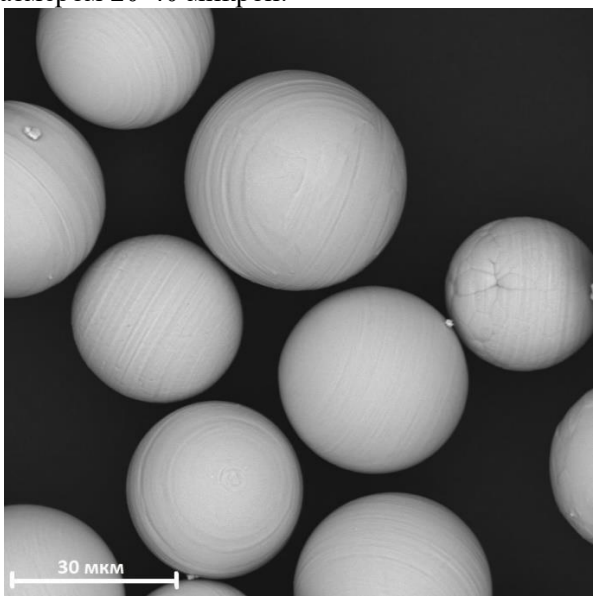


Рис.1. Микрошарики оксида иттрия целевой фракции 20-40 мкм

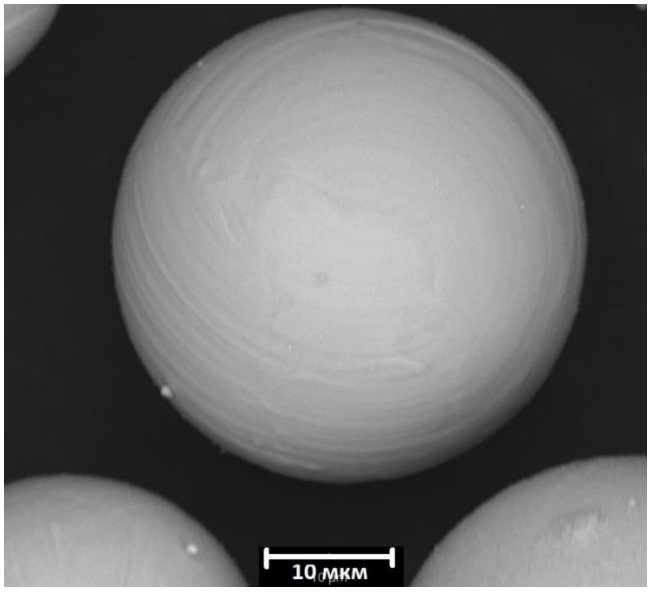


Рис.2. Микрошарики оксида иттрия целевой фракции 20-40 мкм

Во время плазменной обработки порошка оксида иттрия наблюдалось яркое малиновое свечение факела плазмы. Обработке подвергался порошок без классификации по размерам частиц. Для получение узко фракционированного порошка с размером частиц в диапазоне 20-40 микрон использовали сита с размером сит 25 и 40 микрон. При удаления пылевидной фракции использовали УЗ-обработку порошка в дистиллированной воде в течении 30 минут. В результате получены микрошарики оксида иттрия представленные на рис. 1-2.

Список литературы:
1. Состояние онкологической помощи населению России в 2017 году. Под ред. А.Д. Каприна, В.В. Старинского, Г.В. Петровой. М.: МНИОИ им. П.А. Герцена — филиал ФГБУ «НМИЦ радиологии» Минздрава России, 2018.
2. Salem R., Thurston K.G. Radioembolization with yttrium-90 microspheres: a state-of-the-art brachytherapy treatment for primary and secondary liver malignancies: part 3: comprehensive literature review and future direction. J. Vasc. Interv. Radiol. 2006; 17:1571–93.
3. Гранов А.М., Давыдов М.И. (ред.). Интервенционная радиология в онкологии. СПб.: Фолиант, 2013. 560 с.

БИОМИМЕТИЧЕСКИЙ ПОДХОД ФОРМИРОВАНИЯ ПОКРЫТИЙ НА КАЛЬЦИЙФОСФАТНОЙ КЕРАМИКЕ

Лобжанидзе П.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Россия, Москва, 119334, Ленинский проспект 49, e-mail: paulik_1496@mail.ru

Материалы на основе фосфатов кальция (ФК), аналогов минеральной составляющей костной ткани, используют для изготовления матриксов для новых клеточных технологий восстановления поврежденных костных тканей. Они характеризуются биологической совместимостью, активностью к остеоинтеграции и могут постепенно замещаться костной тканью, образующейся de novo. Однако, необходимо отметить, что клинический успех использования имплантатов связан с их ранней остеоинтеграцией. Химический состав, фазовый состав, геометрия, электрический заряд, смачиваемость, шероховатость, топография имеют важное значение для высокой скорости остеоинтеграционных и регенеративных процессов. Эти параметры играют серьезную роль при адсорбции белков, которые привлекают необходимые клетки, обеспечивают их адгезию, пролиферацию и распластывание, таким образом, ускоряют протекание регенеративных процессов. Наиболее биологически активным считается октакальций фосфат (ОКФ), поскольку он сам по себе оказывает положительное влияние на образование костной ткани клетками, подобно аутологичной кости. ОКФ рассматривается как прекурсор кристаллизации биологического апатита в костной ткани, а также зубной дентин и эмаль. Однако ОКФ – термически нестабильное соединение, разлагающееся при температуре выше 210 ^{o}C, из которого невозможно изготовить покрытие посредством плазменного нанесения.

При создании покрытий ОКФ с заданной поверхностью наиболее перспективным является биомиметический подход, поскольку он позволяет получать покрытия на основе низкотемпературных фосфатов кальция при физиологических температурах и обладающих наилучшими биологическими свойствами. Образование различных фаз фосфатов кальция на поверхности керамики из гидроксиапатита (ГА) или трикальцийфосфата (ТКФ) возможно ввиду схожести кристаллической решетки ОКФ с отдельными областями кристаллической решетки данных фосфатов кальция.

Работа направлена на исследования в области формирования биоактивных кальций фосфатных покрытий на поверхности керамики методом химической модификации поверхности с использованием буферных растворов, по химическому составу, приближенному к жидкостям, моделирующим внеклеточные жидкости организма.

Установлены условия формирования однородного покрытия на биокерамике из гидроксиапатита (ГА, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) на основе низкотемпературных ортофосфатов кальция – дикальцийфосфат дигидрата и октакальций фосфата методом направленной перекристаллизации поверхностного слоя в специальных химически активных буферных растворах.

Автор выражает глубокую благодарность за руководство работой к.т.н. Федотову А.Ю.; за помощь в работе сотрудникам лаборатории ККМ № 20 ИМЕТ РАН: чл.-корр. РАН С.М. Баринову, чл.- корр. РАН Комлеву В.С., к.т.н. Егорову А.А.; к.т.н. Тетериной А.Ю., асп. Баранову О.В., асп. Смирнову И.В., асп. Зобкову Ю.В. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 18-33-20258 мол_а_вед «Создание термодинамической модели формирования низкотемпературных фосфатов кальция на границе раздела фаз». Доступ к базе данных осуществлён при помощи государственного задания № 007-00129-18-00.

Список литературы:

1. Баринов С.М., Комлев В.С. Кальцийфосфатные костные цементы. Часть II. Композиты и применение в медицине // Материаловедение. 2014
2. Thomas J. Osteoblast adhesion on nanophase ceramics // Biomat. 1999
3. Brown W. Crystal growth of bone mineral // Clin. Orthop. Relat. Res. 1966
4. Suzuki O. Octacalcium phosphate (OCP)-based bone substitute materials // Jap. Dental Sci. Rev. 2013

ВЛИЯНИЕ РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ НА ПРОТИВООПУХОЛЕВУЮ АКТИВНОСТЬ СПЛАВОВ Mg-6%Ag и Mg-10%Gd

Мартыненко Н.С.

Россия, ИМЕТ РАН, НИТУ «МИСиС», nataliasmartynenko@gmail.com

Несмотря на достижения современной онкологии, системная химиотерапия остается наиболее часто используемым терапевтическим методом лечения злокачественных новообразований. К сожалению, только небольшая часть противоракового цитостатического препарата, введенного внутривенно, достигает опухоли. Нежелательным побочным эффектом является одновременное повреждение нормальных тканей, вызываемое системной химиотерапией. Напротив, локальная химиотерапия с использованием адресной доставки лекарств является многообещающим методом лечения онкологических больных, уменьшающим побочные эффекты. При этом создание изделия, которое не только бы осуществляло адресную доставку терапевтического агента (например, в процессе деградации), но также играло роль несущего каркаса, могло бы стать новым шагом в онкоортопедии. Для данной цели перспективными выглядят магниевые сплавы, имеющие приемлемую скорость деградации, но, тем не менее, требующие упрочнения. В связи с этим в данной работе проводилось исследование, в котором образцы, сделанные из сплавов Mg-6%Ag и Mg-10%Gd до и после равноканального углового прессования (РКУП), были имплантированы в опухоль (меланому), привитую мыши.

В работе были исследованы два перспективных магниевых сплава для медицинского применения: Mg-6%Ag и Mg-10%Gd. Каждый из них был исследован в двух состояниях: после гомогенизации и после РКУП. Для исследования противоопухолевой активности *in vivo* использовали цилиндрические образцы сплавов диаметром ~1,5 мм и длиной ~6 мм. Перед испытанием образцы стерилизовали погружением на 4 ч в 70% этанол, очищали с помощью ультразвука и сушили в стерильных условиях. Далее образцы имплантировали мышам с подкожно привитой меланомой на срок 10 дней. Все манипуляции с животными, проведенные в данной работе, были одобрены локальным этическим комитетом «НМИЦ онкологии им. Н.Н. Блохина» Минздрава России.

Первым этапом работы была оценка скорости деградации сплавов *in vitro* в питательной среде DMEM (Dulbecco's Modified Eagle Medium). Было показано, что РКУП сплава Mg-6%Ag приводит к значительному ускорению деградации в условиях *in vitro* с 0,43 ± 0,10 мм/год после гомогенизации до 3,74 ± 0,54 мм/год. Скорость же деградации сплава Mg-10%Gd после РКУП выросла с 0,15 ± 0,14 до 2,19 ± 0,78 мм/год. Причина роста скорости деградации заключается в изменении структуры и фазового состава сплавов в процессе деградации (измельчение зерна и выпадение частиц фаз $Mg_{54}Ag_{17}$ и Mg_5Gd в сплаве Mg-6%Ag и Mg-10%Gd, соответственно).

Вторым этапом работы была оценка *in vitro* эффективности сплавов Mg-6%Ag и Mg-10%Gd в качестве противоопухолевых агентов путем определения жизнеспособности опухолевых клеток PC-3 по сравнению с нетрансформированными клетками adhPBMC. Кроме того, пролиферацию опухолевых клеток оценивали путем измерения процентного содержания клеток Ki67(+). Во всех этих тестах клетки инкубировали на поверхностях образцов Mg-6%Ag и Mg-10%Gd в обоих микроструктурных состояниях. После совместной инкубации достоверно установлено снижение

жизнеспособности опухолевых клеток. Процент клеток Ki-67(+), отражающих их способность к пролиферации, также был снижен. Наибольший эффект наблюдался после инкубации опухолевых клеток на образцах сплавов Mg-10%Gd и Mg-6%Ag после РКУП, где скорость деградации была в несколько раз выше, чем для сплавов до деформации. Было отмечено, что противоопухолевая клеточная активность образцов сплавов в деформированном состоянии была более выраженной, чем в гомогенизированном. Кроме того эффект гомогенизированного сплава Mg-10%Gd превышал эффект гомогенизированного сплава Mg-6%Ag: жизнеспособность опухолевых клеток по сравнению с контролем снижалась на 30% и 21%, а количество клеток Ki-67(+) на 45% и 30% соответственно. Следует подчеркнуть, что сплав Mg-10%Gd в обоих состояниях оказывал бо́льший эффект, что может быть связано с сочетанием высокой скорости деградации (изменение pH, образование газообразного водорода и значительно повышенная концентрация ионов Gd^{3+} в непосредственной близости от материала) и возможной противоопухолевой клеточной активностью высвобождаемого Gd. Важным наблюдением было то, что цитотоксический эффект магниевых сплавов, испытанных на adhPBMC, был не таким сильным, как их действие на опухолевые клетки. Эти результаты подчеркивают избирательный характер цитотоксичности *in vitro* исследуемых сплавов в отношении опухолевых и нетрансформированных клеток. Эффект был особенно заметен для сплава Mg-10%Gd после РКУП.

Как было сказано ранее, противоопухолевые свойства сплавов Mg-6%Ag и Mg-10%Gd были изучены на мышах с привитой меланомой B16. Меланома B16 была использована для исследования в качестве модели рака кожи человека. Образец сплава в форме иглы был имплантирован в опухолевый узел мыши. В конце эксперимента было проведено компьютерное томографическое исследование опухолевых узлов у мышей с имплантированными образцами, чтобы выявить скопление газа и оценить объем меланом по сравнению с контрольной группой (Рис. 1).

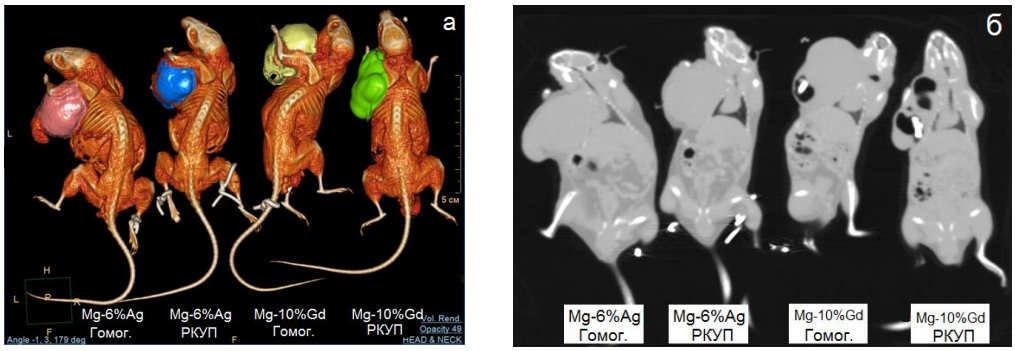


Рис. 1 – Компьютерная томография опухолевых узлов, содержащих имплантированные иглы сплавов Mg-6%Ag и Mg-10%Gd (а) и продольный разрез мышей с опухолями (б)

Исследования показали, что только в контрольной группе структура опухолевых узлов была однородной и не содержала полых участков. В то же время в тканях меланомы мышей с имплантированным гомогенизированным сплавом Mg-6%Ag прилегающие к спицам небольшие участки разрушенной опухоли заполнены пузырьками газа. Пустоты с большим объемом разрушенной опухолевой ткани были обнаружены вокруг имплантированных игл сплава Mg-6%Ag после РКУП и на периферии опухолевых узлов. В группе мышей с имплантированным сплавом Mg-10%Gd после гомогенизации область разрушения опухоли составляла около 15% и в основном располагалась вокруг иглы. Наиболее выраженные изменения были обнаружены на КТ-изображениях мышей с имплантированными образцами сплава Mg-10%Gd после РКУП. Здесь деструкция опухолевого узла составила около 40% от его объема. Полости, возникшие в результате разрушения тканей, были заполнены газом. Возникновение газовых пузырьков неудивительно, поскольку одной из основных особенностей разложения магниевых сплавов в водной среде является выделение газообразного водорода.

То есть, проведенное исследование показало, что сплавы Mg-6%Ag и Mg-10%Gd в обоих микроструктурных состояниях оказывают цитотоксическое действие на опухолевые клетки *in vitro* за счет ингибирования их способности к пролиферации. Активность Gd-содержащего сплава была выше, чем у Ag-содержащего сплава. При этом обработанные РКУП сплавы проявляли большую активность в обоих случаях из-за более быстрой деградации. Следует подчеркнуть, что цитотоксический эффект оказывался в первую на опухолевые клетки PC-3, а не на нетрансформированные adhPBMC, что наиболее ярко выражено на сплаве Mg-10%Gd после РКУП.

Это считается убедительным показателем селективности воздействия материала на клетки. При этом изучение противоопухолевой активности с использованием модели *in vivo* выявило подавление роста меланомы у мышей, вызванное сплавами Mg-6%Ag после РКУП и Mg-10%Gd в обоих состояниях. Эффективность ингибирования роста опухоли была наиболее выраженной и уменьшалась в следующей последовательности: Mg-10%Gd после РКУП > Mg-6%Ag после РКУП > Mg-10%Gd после гомогенизации > Mg-6%Ag после гомогенизации (последний сплав практически не показывает заметного эффекта). Эти результаты нельзя объяснить только различиями в интенсивности биодеградации сплавов в исследованных условиях и они, вероятно, также связаны со специфическим эффектом выделяющихся ионов металлов.

Автор выражает благодарность сотрудникам Лаборатории клеточного иммунитета ФГБУ «НМИЦ онкологии им. Н.Н. Блохина» Минздрава России д.б.н. Н.Ю. Анисимовой и проф., д.м.н. М.В. Киселевскому, а также руководителю лаборатории № 18 ИМЕТ РАН проф., д.т.н. С.В. Добаткину.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (Грант №18-45-06010).

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ЭМУЛЬСИЙ ПИКЕРИНГА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ПОЛИСАХАРИДНЫМИ НАНОКРИСТАЛЛАМИ

Михайлов В.И.

Россия, Федеральный исследовательский центр «Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук», system14@rambler.ru

Эмульсии, стабилизированные твердыми частицами, известные как эмульсии Пикеринга, привлекают все большее внимание в качестве альтернативы классическим эмульсиям, стабилизированным поверхностно-активными веществами. При формировании эмульсий Пикеринга твердые частицы необратимо адсорбируются на границе раздела масло-вода и затем образуют эффективный защитный экран для эмульгированных капель. В последние годы наметился значительный интерес к «зеленым» материалам, получаемым из возобновляемых ресурсов, в различных областях науки и техники. Крайне перспективными являются анизотропные полисахаридные наночастицы, получаемые методами контролируемой деструкции соответствующих биополимеров.

Данная работа посвящена получению и исследованию эмульсий Пикеринга, стабилизированных анизотропными нанокристаллами полисахаридов (целлюлозы и хитина) с размерами 10×200 нм и дзета потенциалом -40мВ (НКЦ) и 50 мВ (НКХ). В качестве масляной фазы использованы декан, оливковое и вазелиновое масла. Для формирования эмульсий Пикеринга применены нанокристаллы целлюлозы (НКЦ) с частично ацетилированной поверхностью. Результаты свидетельствуют о более высокой эмульгирующей способности данного типа НКЦ по сравнению с распространенными аналогами. Впервые получены эмульсии типа «масло в воде», стабилизированные нанокристаллами хитина (НКХ).

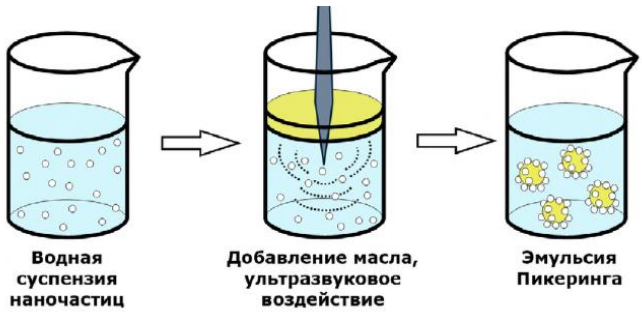


Рис. 1. - Схема получения эмульсий Пикеринга, стабилизированных полисахаридными нанокристаллами.

Показано, что эмульсии остаются стабильными на протяжении длительных (месяцы) сроков хранения. Стабильность микрокапель эмульсий обеспечивается сформированной оболочкой из полисахаридных наночастиц, которая создает как механическое препятствие для коалесценции, так и является причиной появления эффекта электростатического отталкивания одноименно заряженных микрокапель. Дзета-потенциал микрокапель определяется зарядом частиц НКЦ на их

поверхности. Дополнительное введение электролита способствует снижению пороговой концентрации полисахаридных нанокристаллов, необходимой для получения устойчивых эмульсий.

Установлено, что формирование эмульсий сопровождается образованием 2D-сети на границе раздела масло/вода за счет взаимодействия реакционных центров на поверхности частиц НКЦ и катионов электролита. Существенное влияние на диссоциацию поверхностных гидроксильных групп НКЦ оказывает только изменение pH среды и не влияет вид коллоидной системы (золь или эмульсия).

Проведено исследование острой токсичности дисперсий наночастиц (НКЦ, НКХ) и эмульсий Пикеринга на лабораторных мышах. Результаты исследований демонстрируют отсутствие острой токсичности всех исследованных систем (вещества относятся к V классу опасности, ЛД50>2000 мг/кг). Значимых изменений в массах тела и отдельных органов (печени, почек, селезенки и сердца) после перорального введения 2000 мг наночастиц или эмульсий не зафиксировано.

Автор выражает благодарность Ситникову П.А., Торлопову М.А., Васеневой И.Н., Мартакову И.С., Падерину Н.М. за проведение исследований и обсуждение результатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 19-73-10091 «Эмульсии Пикеринга, стабилизированные анизотропными металлоксид/полисахаридными нанокристаллами: формирование коллоидных систем и их биомедицинские приложения».

ИССЛЕДОВАНИЕ БЕЗНИКЕЛЕВОГО СПЛАВА ПАМЯТИ ФОРМЫ TiNbZr МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Насакина Е.О.

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

Сплавам памяти формы, особенно сплавам системы NiTi, свойственна биомеханическая совместимость (сверхупругость, низкое значение модуля Юнга, запаздывающая реакция на воздействие) [1–2]. Поэтому NiTi активно используется в медицине. Однако, свойства материала во многом зависят от состояния поверхности, которое определяется способом получения: разная степень дефектности, примесей, поверхностная концентрация Ni может варьироваться в пределах 0-27%. Наличие выдающихся свойств сплава одновременно вызывает определенные трудности при их обработке традиционными методами [3-4]. А токсические свойства содержащегося в высокой концентрации никеля и вероятность коррозионного разрушения материала (повреждение продукта в рабочей среде) ограничивают его применимость [5-8].

В то же время потенциально можно получить сплавы с памятью формы из нетоксичных металлов [9-11]. Эффект памяти формы отмечен у титановых сплавов с содержанием ниобия, тантала, молибдена 20-40 %. Чем выше их концентрация, тем ниже температура стабильного состояния β-фазы. Также бета-стабилизатором выступает цирконий, одновременно препятствуя образованию атермической ω-фазы. Меньшие размеры циркония по сравнению с другими обозначенными металлами способствует уменьшению силы связи между атомами, что означает уменьшение модуля упругости Юнга. Эффект памяти и сверхупругость наблюдались при добавлении циркония 2-8 ат. %.

Данная работа была направлена на изучение биосовместимости сплава Ti-Nb-Zr.

Исследование прочности при растяжении проводили на универсальной испытательной машине INSTRON 3382 со скоростью растяжения 1 мм/мин. Начальную расчетную длину измеряли с погрешностью ±0,1 мм. Начальный диаметр измеряли с погрешностью ±0,001 мм. Образец закрепляли в захватах испытательной машины так, чтобы крайние отметки, ограничивающие расчетную длину, отстояли от захватов машины на расстоянии не менее двух диаметров испытуемого образца. Захваты обеспечивали отсутствие проскальзывания образца при испытании. Испытание проволоки с определением относительного удлинения, предела текучести и временного сопротивления проводился по методикам ГОСТ 1497-84. Обработка результатов испытаний при определении характеристик механических свойств проводился в соответствии с ГОСТ 1497-84 с помощью программного обеспечения INSTRON Bluehill 2.0. На одну экспериментальную точку испытывали по 3-7 образцов. Определялись значения условного предела текучести, предела прочности, относительное удлинение и модуль Юнга.

При исследовании биосовместимости использовали клетки нейробластомы SH-SY5Y, культивируемые в среде DMEM (Gibco) с добавлением 10% бычьей сыворотки (FBS, Gibco) и 15

мкг/мл гентамицина. Культуру оставляли в CO2-инкубаторе (95% воздуха, 5% CO2, влажность 100%) на 72 часа. Клетки прокрашивали флуоресцентными красителями Hoechst 33342 (Hoe, 5 мкМ), Propidium Iodide (PI, 3 мкМ), MitoTracker Deep Red FM (MTDR, 0,3 нМ) 20 мин в среде Хенкса с добавлением 20 мМ HEPES, pH = 7,36, затем отмывали 10 мин в среде Хенкса без красителей и помещали в измерительную ячейку. Исследования проводили с помощью инвертированного флуоресцентного микроскопа Leica DMI6000 B с использованием объектива Leica HCX PL APO 63x/1.40-0.60na OIL (Leica Microsystems GmbH, Wetzlar, Germany). В каждом образце случайно выбирались не менее чем 3 области.

Все образцы являлись биосовместимыми in vitro. Наблюдалась митохондриальная активность и хорошая выживаемость клеток.

Проведение стабилизирующего отжига при 500 ^{o}C способствовало значительному увеличению пластичности и снижению прочности и модуля Юнга. Последний равномерно уменьшался с ростом температуры отжига. Предполагается, что деформированный в процессе волочения металл существенно разупрочняется, т.к. существенно снижается средняя плотность дислокаций.

Предел текучести и прочности с ростом температуры отжига возрастали. Пластичность уменьшилась при температуре 600 ^{o}C, но достигла высоких показателей при 700-800 ^{o}C. Таким образом, относительное удлинение минимально для образцов, отожженных при 600°C. Можно предположить, что при этой температуре начинает происходит неоднородный по объему зерна распад метастабильной β-фазы, что приводит к понижению характеристик пластичности. После дальнейшего увеличения температуры отжига метастабильная β-фаза распадается равномерно (превращаясь в стабильную бета или смешанную бета+альфа), в связи с чем происходит повышение характеристик прочности и пластичности [12-13].

Проведено исследование коррозионной стойкости электро-химическим и погружным методами. Отмечено отсутствие существенного растворения материала и высокий порог питтингообразования и разрушения защитной пассивной пленки.

Таким образом, был получен новый функциональный материал медицинского назначения, наиболее приспособленный к работе в живом организме.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - кандидатов наук МК-1820.2020.8.

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

Список литературы:

1. Pelton A.R., Huang G.H., Moine P., Sinclair R., Effects of thermal cycling on microstructure and properties in nitinol // Mater. Sci. Eng., 2012, 532. P. 130–138. DOI: 10.1016/j.msea.2011.10.073.

2. Spaggiari A., Castagnetti D., Golinelli N., Dragoni E., Scirè Mammano G., Smart materials: Properties, design and mechatronic applications // Journal of Materials: Design and Applications, 2019, 233. P. 734-762. DOI:10.1177/1464420716673671

3. Chaudhari R., Vora J.J., Patel V., de Lacalle L.L.N., Parikh D.M., Surface analysis of wire-electrical-discharge-machining-processed shape-memory alloys // Materials, 2020, 13. P. 1-3. DOI: 10.3390/ma13030530

4. Chaudhari R., Vora J.J., Mani Prabu S.S., Palani I.A., Patel V.K., Parikh D.M., de Lacalle L.N.L., Multi-response optimization of WEDM process parameters for machining of superelastic nitinol shape-memory alloy using a heat-transfer search algorithm // Materials, 2019, 12. P. 1-22. DOI: 10.3390/ma120812770

5. Zhang Y., Zhang Z., Xie Y., Wang S., Qiu Q., Zhou Y., Zeng G., Toxicity of nickel ions and comprehensive analysis of nickel ion-associated gene expression profiles in THP-1 cells // Mol. Med. Rep, 2015, 12. P. 3273-3278. DOI:10.3892/mmr.2015.3878

6. Lu X., Bao X., Huang Y., Qu Y., Lu H., Lu Z., Mechanisms of cytotoxicity of nickel ions based on gene expression profiles // Biomaterials, 2009, 30. P. 141–148. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2008.09.011

7. Sevost'yanov M.A., Nasakina E.O., Baikin A.S., Sergienko K.V., Konushkin S.V., Kaplan M.A., Seregin A.V., Leonov A.V., Kozlov V.A., Shkirin A.V., Bunkin N.F., Kolmakov A.G., Simakov S.V., Gudkov S.V., Biocompatibility of new materials based on nano-structured nitinol with titanium and tantalum composite surface layers: experimental analysis in vitro and in vivo // Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2018, 29. P. 1-12. DOI: 10.1007/s10856-018-6039-3.

8. Nasakina E.O., Sudarchikova M.A., Sergienko K.V., Konushkin S.V., Sevost'yanov M.A., Ion Release and Surface Characterization of Nanostructured Nitinol during Long-Term Testing // Nanomaterials. 2019, 9. P. 1-24. DOI: 10.3390/nano9111569.
9. Petrzhik M., Dynamics of martensitic structure at TiNb-based quenched alloys under heating and loading // Journal of Physics: Conference Series, 2013, 438. P. 1-5. DOI:10.1088/1742-6596/438/1/012020
10.Yilmazer H., Niinomi M., Nakai M., et al., Heterogeneous structure and mechanical hardness of biomedical β-type Ti–29Nb–13Ta–4.6Zr subjected to high-pressure torsion // Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2012, 10. P. 235–245. DOI:10.1016/j.jmbbm.2012.02.022
11.Dubinskiy S.M., Prokoshkin S.D., Brailovski V., et al., Structure formation during thermomechanical processing of Ti-Nb-Zr(Ta) alloys and manifestation of the shape-memory effect // Physics of Metals and Metallography, 2011, 112. P. 529-542. DOI:10.1134/S0031918X11050206
12.Narayanan G.H., Archbold T.F., Decomposition of the metastable beta phase in the all-beta alloy Ti-13V-11Cr-3Al // Met. Mater. Trans., A 1970, 1. P. 2281–2290, doi:10.1007/bf02643446
13.Vajpai S., Sharma B., Ota M., Ameyama K., Effect of cold rolling and heat-treatment on the microstructure and mechanical properties of β-titanium Ti-25Nb-25Zr alloy // Mater. Sci. Eng. A, 2018, 736. P. 323–328, doi:10.1016/j.msea.2018.09.002

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ СЛОИСТОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

Насакина Е.О.

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

В конце 60-х годов прошлого века был изобретен NiTi сплав, который почти сразу приобрел достаточную популярность во многих сферах деятельности за счет уникальных механических характеристик, однако, испытывающий ограничения на использование в хирургии в связи с довольно высокой токсичностью Ni [1 - 7]. Решением этой проблемы является нанесение биоинертного покрытия, которое защитило бы организм от попадания в него ионов никеля. Требования к покрытию включают в себя также обеспечение целостности соединения во время механических нагрузок, возникающих в результате изменения формы объекта. Кроме того, за счет поверхностной обработки можно увеличить малую рентгеноконтрастность изделия из NiTi, что немаловажно для имплантатов.

Целью данной работы являлось исследование механических свойств и рентгеноконтрастности композиционного материала на основе никелида титана в зависимости от времени магнетронного напыления.

Слоистый композиционный материал «подложка из никелида титана – поверхностный слой из тантала/титана», получали на комплексе Torr International с использованием метода магнетронного распыления [8 - 17] в газовой среде аргона при остаточном и рабочем давлениях ~ $4x10^{-4}$ Па и ~ 0,4 Па, соответственно. Для очистки, активации и полировки поверхности подложки проводилась бомбардировка ионами аргона с параметрами разряда Ue = 900 В, Ie = 80 мА – предварительное ионное травление. Температура на поверхности подложек при любом режиме не превышала 150 ^{o}C. Магнетрон с мишенью из химически чистого металла работал при дистанции напыления порядка 20 см на постоянном токе 860 мА при напряжении 400 В в течение различного времени распыления (5-120 мин) при вращении подложки со скоростью 9 об/мин.

В качестве подложек использовали пластины и проволоку диаметром 280 мкм из наноструктурного нитинола состава 55.91 мас. % Ni – 44.03 мас.% Ti. Проволоки в исходном состоянии подвергали последовательной шлифовке поверхности наждачной бумагой от 180 до 1000 grit с конечной обработкой пастой Гои. Уменьшение диаметра составляло до 10 мкм по сравнению с исходным. Глубина поверхностных дефектов после обработки составляла менее 1мкм.

Морфологию и послойный элементный состав (в т.ч с использованием поперечных шлифов) поверхности материалов исследовали на растровом электронном микроскопе (РЭМ) TESCAN VEGA II SBU, снабженном приставкой для энергодисперсионного анализа INCA Energy, электронном Оже-спектрометре JAMP-9500F фирмы JEOL в сочетании с ионным травлением при бомбардировке аргоном под углом 30^{o} и атомно-эмиссионном спектрометре тлеющего разряда GDS 850A с высокочастотным источником переменного тока.

Исследование прочности при растяжении проводили на универсальной испытательной машине INSTRON 3382 со скоростью растяжения 1 мм/мин. Начальную расчетную длину измеряли

с погрешностью ±0,1 мм. Начальный диаметр измеряли с погрешностью ±0,001 мм. Образец закрепляли в захватах испытательной машины так, чтобы крайние отметки, ограничивающие расчетную длину, отстояли от захватов машины на расстоянии не менее двух диаметров испытуемого образца. Захваты обеспечивали отсутствие проскальзывания образца при испытании. Испытание проволоки с определением относительного удлинения, предела текучести и временного сопротивления проводился по методикам ГОСТ 1497-84. Обработка результатов испытаний при определении характеристик механических свойств проводился в соответствии с ГОСТ 1497-84 с помощью программного обеспечения INSTRON Bluehill 2.0.

Теоретический расчёт линейного коэффициента ослабления был взят из ГОСТ 20426-82.

Линейный коэффициент ослабления для сложных веществ следует определять по формуле 1:

$$\mu = \left[\frac{\mu_1}{\rho_1}\cdot\eta_1 + \frac{\mu_2}{\rho_2}\cdot\eta_2 + \ldots + \frac{\mu_n}{\rho_n}\cdot\eta_n\right]\rho, \quad (1)$$

где $\mu_1, \mu_2, \ldots \mu_n$ - линейные коэффициенты ослабления излучения 1, 2,..., n элемента, входящего в состав сложного вещества;

$\rho_1, \rho_2, \ldots \rho_n$ - плотность 1, 2, ... , n элемента, входящего в состав сложного вещества; $\eta_1, \eta_2, \ldots \eta_n$ -относительная массовая доля 1, 2,..., n элемента, входящего в состав сложного вещества;

ρ - плотность сложного вещества.

Из полученных данных можно утверждать, что все полученные материалы обладают биомеханической совместимостью и рентгеноконтрастностью.

Работа выполнена при поддержке РФФИ по проекту № 19-08-00642 А.

Список литературы:

1. Заболотный В.Т., Колмаков А.Г., Севостьянов М.А., Насакина Е.О. Интеграл, 2013, 4(72), 42-45.
2. Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Гольдберг М.А., Демин К.Ю., Баикин А.С., Гончаренко Б.А., Черкасов В.А., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Материаловедение, 2014, 8, 40–46.
3. Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Гольдберг М.А., Демин К.Ю., Баикин А.С., Гончаренко Б.А., Черкасов В.А., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Материаловедение, 2014, 9, 30-37.
4. Gu Y.W., Tay B.Y., Lim C.S., Yong M.S. Biomaterials, 2005, 26(34), 6916–6923.
5. Гнеденков С.В., Шаркеев Ю.П., Синебрюхов С.Л., Хрисанфова О.А., Легостаева Е.В., Завидная А.Г., Пузь А.В. Хлусов И.А. Тихоокеанский мед. Ж. 2012, 1, 12 – 19.
6. Li P., Zhang X., Xu R., Wang W., Liu X., Yeung K.W.K., Chu P.K. Surf. Coat. Technol. 2013, 232, 370–375.
7. Cheng Y., Cai W., Li H.T., Zheng Y.F. Journal of Materials Science, 2006. - Vol. 41. – P. 4961–4964.
8. Кузьмичев А.И. Магнетронные распылительные системы. Кн. Введение в физику и технику магнетронного распыления. К.: Аверс, 2008. 244 с.
9. Акишин А.И., Бондаренко Г.Г., Быков Д.В. и др. Физика воздействия концентрированных потоков энергии на материалы. М.: Изд-во УНЦ ДО, 2004. 418 с.
10. Заболотный В.Т. Ионное перемешивание в твердых телах. М.: МГИЭМ(ТУ), 1997. 62 с.
11. Cheng Y., Cai W., Li H.T., Zheng Y.F.. J. Mater. Sci. 2006, 41, 4961–4964.
12. Zhang M., Yang B., Chu J., Nieh T.G. Scripta Mater. 2006, 54, 1227–1230.
13. Davoud Dorranian, Elmira Solati, Mohamadreza Hantezadeh, Mahmood Ghoranneviss, Amirhossein Sari. Vacuum, 2011, 86, 51-55.
14. Sterling Myers, Jianliang Lin, Roberto Martins Souza, William D. Sproul, John J. Moore. Surf. Coat. Technol. 2013, 214, 38–45.
15. Bernoulli D., Müller U., Schwarzenberger M., Hauert R., Spolenak R. Thin Solid Films, 2013, 548, 157–161.
16. Zhou Y.M., Xie Z., Ma Y.Z., Xia F.J., Feng S.L. Applied Surface Science, 2012, 258, 7314– 7321.
17. Navid A.A., Hodge A.M. Scripta Materialia, 2010, 63, 867–870.

ПОРОШКИ ЦЕРИЙ-СОДЕРЖАЩИХ ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТОВ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

Никитина Ю.О.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, nyo.94@yandex.ru

В настоящее время для ремоделирования костной ткани активно используется биосовместимая и биоактивная керамика на основе фосфатов кальция, в частности гидроксиапатит (ГА) и трикальцийфосфат (ТКФ) [1-3]. По сравнению с ГА, ТКФ обладает повышенной скоростью резорбции в организме, что позволяет обеспечить биодеградацию в достаточный для восстановления костной ткани период, и делает этот материал наиболее предпочтительным [4-6]. Улучшить качество материала и придать ему специфические свойства возможно путем введения различных ионов металлов с его структуру. Структура ТКФ в условиях высокотемпературной обработки способна образовывать твердые растворы с одновалентными, двухвалентными и трехвалентными ионами металлов [7-10]. Активно ведутся работы по функцианализации материалов на основе ТКФ путем химического допирования структуры редкоземельными элементами (РЗЭ) [11-12]. Известно, что различные РЗЭ способны накапливаться в организме, некоторые из них участвуют в процессах метаболизма, а в составах биоматериалов способны повышать биологические свойства. Ионы церия ведут себя в организме подобно кальцию, накапливаются в костях и стимулируют обмен веществ. Введение ионов церия в состав ГА способствует адгезии и пролиферации клеток остеобластов и повышению антибактериальной активности против грамм-положительных и грамм-отрицательных бактерий [13]. Настоящая работа направлена на получение и исследование порошков ТКФ с содержанием церия, с целью получения на их основе биоматериала с повышенными биологическими свойствами и обладающими антибактериальной активностью.

В работе порошки церий-содержащих ТКФ (Ce-ТКФ) были получены методом осаждения из водных растворов нитрата кальция, нитрата церия и гидрофосфата аммония. pH среды поддерживали на уровне 7 добавлением 25 % раствора аммиака. Количество компонентов было взято согласно реакции (1). Расчетное содержание церия в материалах составило 0; 0,1; 0,25 и 0,5 мол. %.

$$(3\text{-}x)Ca(NO_3)_2 + (2x/3)Ce(NO_3)_3 + (NH_4)_2HPO_4 + 8NH_4OH \rightarrow \\ \rightarrow Ca_{(3-x)}Ce_{(2x/3)}(PO_4)_2 + 2H_2O + 6\ NH_4OH \quad (1)$$

После синтеза осадок ТКФ отфильтровывали, сушили при 80 °С, просеивали через сито с размером ячейки 100 мкм.

Фазовый состав и параметры кристаллической решетки исследовали при помощи метода рентгенофазового анализа (РФА) на пробах, термообработанных при 1300 °С. Методом ИК-спектроскопии определяли наличие характерных функциональных групп. Удельную поверхность порошков после синтеза измеряли методом низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ). Поведение материалов при непрерывном нагреве до 1400 °С изучали на приборе синхронного термического анализа в режимах ДТА/ДСК/ТГ. Спекание полученных материалов изучали путем измерения непрерывной усадки с постоянной скоростью нагрева 10 град/мин в защитной среде аргона.

После синтеза были получены низкозакристаллизованные порошки со структурой β-ТКФ. Согласно результатам БЭТ установлено, что введение церия снижает размер частиц от 89 до 126 $м^2/г$. Согласно результатам РФА установлено, что введение церия в структуру ТКФ приводит к стабилизации витлокитоподобной фазы после термообработки при 1300 °С, количество которой увеличивается с увеличением введения церия. Так, чистый ТКФ полностью переходит в α-модификацию, ТКФ с замещением 0,1 и 0,25 мол. % церия на переходят в α-ТКФ 80 и 90%; ТКФ с содержанием 0,5 мол. % церия остается стабильным. По результатам ИК-спектроскопии в составах ТКФ-0 и ТКФ-0,1 присутствовали следы пирофосфата, который отсутствует в составах ТКФ-0,25 и ТКФ-0,5. Вероятно, допант стабилизирует отношение (Ca+Ce)/P=1,5 при включении структуру. Выявлено снижение параметров кристаллической решетки ТКФ с увеличением количества ионов церия в структуре, по-видимому, связанное с переходом валентности Ce (III) до Ce (IV) при повышенных температурах.

Исследование высокотемпературных процессов материалов на основе Ce-ТКФ показало, что введение церия снижает интенсивность процессов спекания и усадку материалов. Также, введение церия снижает пористость, повышает плотность и прочности керамики на основе Ce-ТКФ.

Таким образом, в работе методом осаждения были получены нано-размерные порошки церий-содержащих ТКФ. Установлено, что введение ионов церия увеличивает размер частиц порошков

после синтеза от 89 до 126 $м^2/г$, стабилизирует структуру β-ТКФ при температуре 1300 °С, снижает интенсивность спекания и усадку материала, при этом снижает пористость, повышает плотность и прочность керамики.

Автор выражает благодарность за руководство работой чл.-корр., РАН Комлеву В.С., к.т.н. Петраковой Н.В., чл.-корр., РАН Баринову С.М.; за помощь в работе к.т.н. Егорову А.А., к.т.н. Титову Д.Д., к.т.н. Ашмарину А.А.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90235 «Церий-содержащие кальцийфосфатные материалы, обладающие антибактериальными, противоопухолевыми и люминесцентными свойствами».

Список литературы:

1. Hench L.L. Bioceramics: from concept to clinic // J. Am. Ceram. Soc. 1991. Vol.74. P. 1487-1510.
2. Doremus R.H. Review: bioceramics // J. Mater. Sci.: Mater. Eng. 1992. Vol. 27. P. 285-297.
3. Vallet-Regi M. Ceramic for medical application // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2001. P. 97-108.
4. Саркисов П.Д., Михайленко Н.Ю. Биоактивные неорганические материалы для костного эндопротезирования // Техника и технология силикатов. 1994. Т. 1. № 2.С. 5-11.
5. Баринов С.М., Комлев В.С. Подходы к созданию пористых материалов на основе фосфатов кальция, предназначенных для регенерации костной ткани // Неорганические материалы. 2016. Т. 52 № 4 С. 383-391.
6. Liu H., Webster T.J. Nanomedicine for implants: A review of studies and necessary experimental tools // Biomaterials. 2007 Vol. 28 P. 354-369.
7. Фадеева И.В., Гафуров М.Р. Филиппов Я.Ю., и др. Медь-замещенные трикальцийфосфаты // Доклады Академии наук. 2016. Т. 471. № 6. С. 682-685.
8. N. Matsumoto, K. Sato, K. Yoshida, K. Hashimoto, Y. Toda, Acta Biomater. 5 (2009) 3157.
9. K. Yoshida, H. Hyuga, N. Kondo, H. Kita, M. Sasaki, M. Mitamura, J. Am. Ceram. Soc.89 (2006) 688.
10. S. Kannan, F. Goetz-Neunhoeffer, J. Neubauer, J.M.F. Ferreira, J. Am. Ceram. Soc. 92 (2009) 1592.
11. Zhou W., Han J., Zhang X., et all. Synthesis and photoluminescence properties of a cyan-emitting phosphor $Ca_3(PO_4)_2:Eu^{2+}$ for white light-emitting diodes // Optical Materials. 2015. Vol. 39. P. 173-177.
12. Capitelli F., Rossi M., ElKhouri A., et. all. Synthesis, structural model and vibrational spectroscopy of lutetium tricalcium phosphate $Ca_9Lu(PO_4)_7$ // Journal of Rare Earths. 2018. Vol. 36. P. 1162-1168.
13. Greenhalgh D.G. Topical antimicrobial agents for burn wounds // Clin. Plast. Surg. 2009. Vol. 36. P. 597-606.

ПОЛУЧЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО НАПЫЛЕНИЯ

Новикова Д.А.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, kvazy94@rambler.ru

Искусственные материалы в медицине и их роль в жизнедеятельности человека имеют огромное значение. На сегодняшний день невозможно представить ни одной области медицины, в которой не применялись бы в качестве функциональных элементов организма искусственные материалы, например, эндопротезы суставов, стенты, штифты, фильтры, импланты и т.п. [1].

Однако существуют проблемы использования искусственных медицинских материалов, связанные с таким понятием как «биосовместимость».

Совершенствование технологий требует разработки и применения конструкционных материалов способных отвечать жестким требованиям эксплуатации, которые обеспечиваются нанесением специальных функциональных покрытий.

В качестве основного материала применяют соединение титана с никелем – никелид титана, или нитинол, у которого наряду с пластичностью обнаружено уникальное свойство, получившее название «эффекта памяти формы», представляет собой особую перспективную область современного металловедения [2].

Известно, что никель попадая на кожу и в органы дыхания, как в чистом виде, так и в составе соединений несет вред для человека, он способен вызывать острые и хронические отравления. Поэтому необходимо обеспечить «барьер» между изделием и живой тканью и как следствие выбрать наиболее оптимальную технологию получения качественного покрытия.

Вакуумные технологии являются одними из перспективных методов получения покрытий. Метод магнетронного распыления обладает явным преимуществом в связи с его высокой производительностью и универсальностью, равномерностью нанесения и чистотой получаемых покрытий [3].

Большую роль в качестве получаемых слоев оказывают параметры процесса, такие как время распыления, дистанция между распыляемой мишенью и подложкой, мощностью процесса. Поэтому необходимо понимание закономерностей формирования поверхностных слоев при варьируемых условиях процесса, что позволит прогнозировать получаемые результаты и в дальнейшем наносить более сложные композиции [4].

В качестве основы для формирования функциональных покрытий использовались титан и тантал. Данные металлы и соединения с ними, например, оксиды, нитриды обеспечивают прочность, коррозионную стойкость, износостойкость функционального покрытия, а главное – совершенно нейтральны в биологическом отношении [5].

Целью данной работы являлось получение и исследование закономерностей формирования поверхностных монослоев титана и тантала на никелиде титана методом магнетронного распыления.

В данном исследовании для отработки параметров магнетронного напыления и определения их влияния на структуру поверхностного слоя использовались проволочные и пластинчатые образцы из наноструктурированного никелида титана состава 55,91 мас. % Ni – 44,03 мас.% Ti с обработанной поверхностью. В качестве материала поверхностного слоя использовали химически чистый титан и тантал (99,6 ат. %), вне зависимости от параметров процесса формирующий единственную фазу, что облегчает идентификацию результатов.

Создание функциональных покрытий проводилось на установке BYKY Multi tool TORR International — многофункциональной системе высокого вакуума с использованием магнетронного распыления в газовой среде аргона при рабочем и остаточном давлениях ~ 0,4 и $4x10^{-4}$ Па. При получении поверхностных слоев варьировались следующие параметры процесса:

Мощность напыления (I ≈ 370 – 1100 мА, U ~ 360 – 700 В),

время распыления t = 5 – 120 мин,

дистанция напыления (расстояние от распыляемой мишени до поверхности подложки) 100 – 250 мм.

Морфологию и послойный элементный состав поверхности материалов исследовали на растровом электронном микроскопе (СЭМ) TESCAN VEGA и электронном Оже-спектрометре JAMP-9500F. Послойный элементный состав, полученных функциональных покрытий, представляет собой: «оксидный слой – поверхностный слой – переходный слой– основа». Толщина поверхностного слоя при времени напылении 30 мин, мощности 70% и дистанции напыления 150 мм не превышает 1 мкм.

В ходе отработки параметров магнетронного напыления были установлены следующие закономерности: с увеличением времени, мощности распыления и уменьшением дистанции напыления толщина металлического поверхностного слоя нелинейно возрастает, но с определенного момента наблюдается либо незначительный рост, либо отсутствие изменения переходного и поверхностного слоев. Также с определенного этапа наблюдается больший расход мишени и увеличивается вероятность загрязнения поверхности покрытия.

В дальнейшем в работе планируется исследовать зависимость физико-механических свойств, полученных слоев, в зависимости от режимов магнетронного напыления и использовать полученные закономерности для создания более сложных покрытий нитридов титана и тантала методом реактивного магнетронного распыления.

Работа выполнена при поддержке РФФИ по проекту № 19-08-00642 А.

Список литературы:

1. Гюнтер, В.Э. Искусственные материалы и проблемы их биосовместимости с тканями организма / В.Э. Гюнтер // Материалы с памятью формы и новые технологии в медицине. –Томск, 2007 – С. 4-12

2. Колмаков А.Г., Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Баикин А.С., Леонова Ю.О., Сергиенко К.В., Заболотный В.Т. Материалы для медицинских изделий, обеспечивающих восстановление работы органов // Проблемы создания в России биосенсорных систем, используемых для лечения и непрерывной диагностики социально-значимых заболеваний / Агафонова Л.Е. [и др.]; под ред. Балякина А.А. – М., Два капитана. 2014. – 123 стр. с илл. – С. 31-35

3. Кузьмичев А.И. Магнетронные распылительные системы. Кн. 1. Введение в физику и технику магнетронного распыления. – Киев: Аверс, 2008. – 244 с.
4. Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Колмаков А.Г., Сергиенко К.В. Влияние условий магнетронного распыления на формирование поверхностных слоев // Сборник научных трудов по материалам Международной научно-практической конференции «Наука, образование, общество: проблемы и перспективы развития» в 10 частях (Тамбов, Россия; М-во обр. и науки РФ, 29 марта 2013). – Тамбов: Изд-во ТРОО «Бизнес-наука-общество», 2013. Часть 6 – 163 с. – С. 80 – 81
5. Шишикин А. Металлы и их свойства // Зубной техник 2005 – №3 – С. 16-17

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ НА УРОВЕНЬ ИХ РЕНТГЕНОКОНТРАСТНОСТИ

Попова А.Д.

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

Технология магнетронного распыления позволяет наносить на подложку тонкие плотные высокоадгезивные пленки, для чего используется диодный разряд в скрещенных полях. Приборы, применяемые для реализации данной задачи, называются распылительными системами или магнетронами. В настоящее время данный метод напыления, состоящий в том, что ионы, бомбардирующие поверхность мишени (катода), распыляют её, сопособствуя переносу вещества, получил широкое применение.

В конце 60-х годов прошлого века был изобретен NiTi сплав, состоящий из практически равного соотношения элементов, который почти сразу приобрел достаточную популярность во многих сферах деятельности за счет уникальных механических характеристик. Ограничением на использование никелида титана в хирургии является высокая токсичность Ni. Решением этой проблемы является нанесение биоинертного покрытия, которое защитило бы организм от попадания в него ионов никеля [1]. Требования к покрытию включают в себя также обеспечение целостности соединения во время механических нагрузок, возникающих в результате изменения формы объекта. При выборе метода модификации поверхности имплантата необходимо учитывать область его применения. Для хирургии требуются имплантаты с тонкими покрытиями, которые не разрушаются в ходе выполнения медицинской технологии. Кроме того, за счет поверхностной обработки можно увеличить малую рентгеноконтрастность изделия из NiTi, что немаловажно для имплантатов [2].

На данный момент ни одна из применяемых в промышленности технологий не позволяет получать покрытия на имплантатах, удовлетворяющие современным медико-техническим требованиям, в частности, сочетающих сочетающие в себе биологическую инертность, необходимые механические и трибологические характеристики, достаточную коррозионную и износостойкость, высокую адгезионную прочность. Однако при определённом комбинировании существующих технологий, доработке технологических операций и оборудования, становится возможным удовлетворение медико-технических требований.

Цель работы: создание биосовместимого материала на основе сплава NiTi с эффектом памяти формы и сверхэластичностью и поверхностным слоем из тантала для изделий медицинского назначения типа "Кава-фильтр" со значительно повышенным комплексом эксплуатационных характеристик.

В соответствии с целью работы были поставлены следующие задачи:

1) Разработать технологию магнетронного напыления Ta на сплав NiTi с целью получения достаточной рентгеноконтрастности полученного изделия.

2) Исследовать влияние технологических параметров на свойства полученных образцов и уровень их рентгеноконтрастности.

Теоретический расчёт линейного коэффициента ослабления был взят из ГОСТ 20426-82.

Линейный коэффициент ослабления для сложных веществ следует определять по формуле 1:

$$\mu = \left[\frac{\mu_1}{\rho_1}\cdot\eta_1 + \frac{\mu_2}{\rho_2}\cdot\eta_2 + \ldots + \frac{\mu_n}{\rho_n}\cdot\eta_n\right]\rho, \quad (1)$$

где $\mu_1, \mu_2, \dots \mu_n$ - линейные коэффициенты ослабления излучения 1, 2,..., n элемента, входящего в состав сложного вещества;

$\rho_1, \rho_2, \dots \rho_n$ - плотность 1, 2, ... , n элемента, входящего в состав сложного вещества; $\eta_1, \eta_2, \dots \eta_n$ -относительная массовая доля 1, 2,..., n элемента, входящего в состав сложного вещества;

ρ - плотность сложного вещества.

Из полученных данных можно утверждать, что все полученные материалы обладают рентгеноконтрастностью, имея линейный коэффициент ослабления 50-80 $см^{-1}$ по мере увеличения толщины пленки.

Работа выполнена в рамках госзадания № 075-00947-20-00.

Список литературы:

1. Bansiddhi A., Sargeant T.D., Stupp S.I., Dunand D.C., Porous NiTi for bone implants // A review. Acta Biomater., 2008, V. 4. P. 773–782.
2. Navid A.A., Hodge A.M., Nanostructured alpha and beta tantalum formation—Relationship between plasma parameters and microstructure // Materials Science and Engineering A, 2012, Vol. 536. P. 49–56.

ИНГИБИРОВАНИЕ РОСТА БАКТЕРИАЛЬНЫХ БИОПЛЕНОК С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ НАНОТРУБОК ГАЛЛУАЗИТА И ДЕЗОКСИРИБОНУКЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Рожин А.О.
Россия, респ. Татарстан, г. Казань, НИЛ Бионанотехнологии ИФМиБ КФУ, rozhinartemkzn@gmail.com

Прикрепление бактериальных клеток к субстрату во время образования скоплений в виде хлопьев или биопленок является актуальным вопросом для изучения [1]. Известно, что зрелые биопленки сформированы из микробных клеток и выделяемого ими внеклеточного матрикса, в основном состоящего из экзополисахаридов, внутри которого создаются наиболее благоприятные условия для существования бактериальной колонии. Но на самом начальном этапе отдельные бактерии должны сначала прикрепиться к подходящему месту, в котором удобно будет начать формирование такой колонии. Было показано, что шероховатые поверхности способствуют более быстрой бактериальной колонизации [2]. Кроме того, отмечается, что различные физико-химические свойства поверхностей могут оказывать сильное влияние на способность прикрепления к ним бактерий, а также на скорость и качество этих процессов [3]. При этом малочисленны работы по исследованию нанотрубок галлуазита в качестве материала для улучшения или ослабления адгезивных свойств поверхностей для формирования биопленок. Также, показано, что дезоксирибонуклеиновая кислота (ДНК) ингибирует рост биопленок [4], однако малочисленны работы по оценке совместного действия ДНК и нанотрубок галлуазита на рост и развитие *E. coli*.

Целью работы стало получение покрытий на основе алюмосиликата (на примере нанотрубок галлуазита) и полианиона (на примере ДНК) и исследование формирования на них биопленок *E. coli* в течение 96 часов для выяснения закономерностей роста бактериальных колоний на поверхностях с разными характеристиками.

В процессе подготовки на химически очищенных стеклах получены покрытия из ДНК, нанотрубок галлуазита, а также совместные покрытия из этих веществ в концентрациях 50 мкг/мл (ДНК) и 1200 мкг/мл (галлуазит). Первоначально были определены гидродинамические размеры ДНК и нанотрубок галлуазита, которые составили: 409,3 нм и 423,9 нм, соответственно. Дзета-потенциалы исследуемых соединений составили: -3,56 мВ и -36 мВ, соответственно. С использованием атомно-силовой и темнопольной микроскопии суспензия галлуазита визуализирована и показана характерная трубчатая морфология минерала. Затем поэтапно осуществлена модификация химически очищенного стекла полианионом (ДНК) и галлуазитом в указанных концентрациях. С использованием атомно-силовой микроскопии определены параметры шероховатости полученных покрытий. Среднеквадратичная шероховатость для чистого стекла составила 0,5 нм, после покрытия полианионом (ДНК) – 26,6 нм, после покрытия нанотрубками минерала галлаузита – 96,4 нм, а совместное нанесение ДНК и нанотрубок галлуазита сформировало шероховатость 93,8 нм. Вероятно, несмотря на электростатическое взаимодействие

между анионом и также отрицательно заряженными нанотрубками галлуазита, структура нитей ДНК способствует более плотной укладке нанотрубок и прилеганию наноматериала к поверхности стекла в большей степени, что может объяснить полученные результаты.

Для выращивания бактериальных биопленок была использована ночная культура *E. coli*, отмытая по стандартным методикам и помещенная в свежую жидкую культуральную среду с последующим доведением концентрации бактерий до единого значения, на основании показателей оптической плотности. Полученная бактериальная суспензия была помещена на подготовленные ранее поверхности, модифицированные наноматериалами, после чего инкубировалась при температуре 37 ºС, без помешивания. На четвертый день культивирования биопленки были зафиксированы параформальдегидом и из них были приготовлены постоянные препараты. Полученные препараты были визуализированы с использованием темнопльной и атомно-силовой микроскопии.

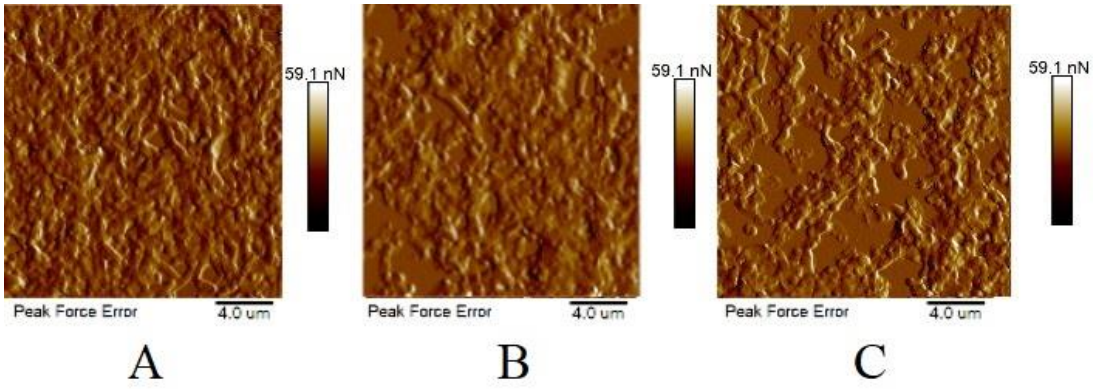


Рис. 1. Биопленки бактерии *E. coli*, выращенные на различных поверхностях. Микроизображения, полученные с использованием атомно-силовой микроскопии. А – биопленки, выращенные на чистом стекле (контрольный образец), В - биопленки, выращенные на поверхности, модифицированной нанотрубками галлуазита, С - биопленки, выращенные на поверхности, модифицированной фрагментами ДНК.

В результате было выяснено, что контрольные образцы биопленок, выращенные на чистом стекле выглядели, как сплошное плотное покрытие, что свидетельствует о хорошей способности *E. coli* прикрепляться к гладкой поверхности в условиях отсутствия течения и перемешивания окружающей жидкости (рис. 1). Биопленки, выращенные на поверхностях, модифицированных нанотрубками галлуазита имели незначительные участки, не занятые бактериями, что позволяет предположить, что шероховатая структура поверхности влияла на колонизацию бактерий. Биопленки, выращенные на поверхностях, модифицированных ДНК и ДНК совместно с галлуазитом, выглядели менее плотными, колонии занимали около половины поверхности, что, вероятно, связано с негативным влиянием поверхностей, модифицированных ДНК, на колонизацию *E.coli*. Необходимы дальнейшие исследования обнаруженных эффектов для более точного анализа и установления закономерностей.

Выражается благодарность научному руководителю д.б.н. Фахруллину Р.Ф.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (№ проекта 18-29-25057 «Разработка методических подходов для очистки сточных вод от фармацевтических соединений с использованием силан-модифицированных нанокомпозитных-носителей активного донора кислорода: сравнение механизмов сорбции и биодеградации») и гранта РТ № 05-129-ш Г/2020 «Адгезивные биосовместимые нанопленки для культивирования стволовых клеток и микроорганизмов».

Список литературы:

1. Flemming H. C. The biofilm matrix // Nature Reviews. – 2010. - Vol. 8. - P. 623-633.
2. Characklis W.G., McFeters G.A., Marshall K.C. Physiological ecology in biofilm systems // In: Characklis W.G., Marshall K.C., editors. Biofilms. New York: John Wiley & Sons. -1990. - P. 341–94.
3. Donlan R.M. Biofilms: Microbial Life on Surfaces // Emerg Infect Dis. - 2002. – V.8. № 9. – P. 881-890.
4. Hui L., Xu A., Liu H. DNA-Based Nanofabrication for Antifouling Applications // Langmuir. – 2019. - V. 35. № 38. - P. 12543–12549.

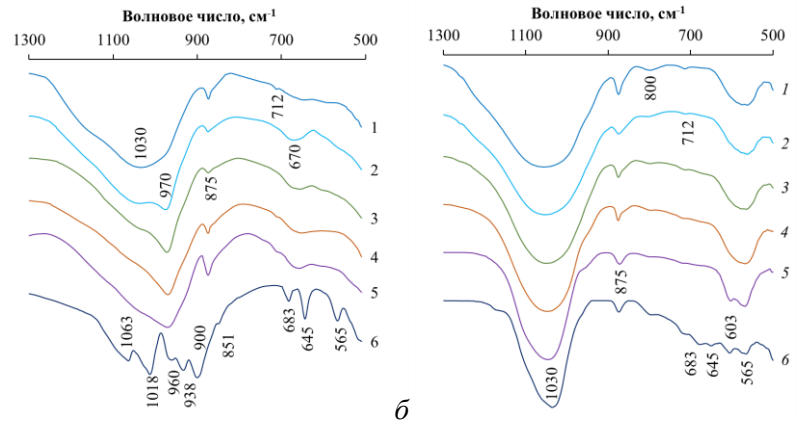
СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ В SBF КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГИДРОСИЛИКАТОВ КАЛЬЦИЯ РАЗЛИЧНОГО СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА И ВОЛЛАСТОНИТА

Солоненко А.П.

Россия, Омский государственный медицинский университет, annsolonenko@gmail.com

Силикаты кальция (СК) рассматривают как перспективные компоненты материалов для инженерии костной ткани. Большое разнообразие данных соединений (более 40 солей с различной стехиометрией) открывает широкие возможности создания препаратов с варьируемыми биомедицинскими характеристиками. В этой связи актуальны сравнительные исследования поведения СК различного состава в биологических жидкостях и их прототипах.

В настоящей работе путем прессования синтетических порошков силикатов кальция (β-волластонит (β-$CaSiO_3$) и 5 гидросиликатов кальция (ГСК, $CaO{\cdot}SiO_2{\cdot}nH_2O$) с молярным соотношением Ca/Si = 0.65, 0.85, 1.00, 1.20 и 1.45) получена серия керамических таблеток и выполнено сравнительное физико-химическое исследование изменения их поверхностного слоя при выдерживании в синтетической биологической жидкости (simulated body fluid, SBF). В ходе эксперимента образцы керамики выдерживали при 37 ºС в течение 14 суток в растворе, моделирующем неорганический состав плазмы крови человека.



а *б*

Рис. 1. ИК-спектры исходных порошков СК *(а)* и поверхностного слоя, сформировавшегося на керамиках в процессе их выдерживания в SBF *(б)*.
Обозначения: 1 - ГСК-0.65, *2* - ГСК-0.85, *3* - ГСК-1.00, *4* - ГСК-1.20, *5* - ГСК-1.45, *6* - β-ВТ.

Методом ИК-Фурье-спектроскопии изучен состав поверхностного слоя керамик после их выдерживания в SBF (рис. 1). Установлено, что на всех образцах образуется покрытие из фосфата кальция. В ИК-спектрах образцов ГСК с молярным соотношением Ca/Si до 1.20 обнаружены пологие полосы фосфатов (~ 600 $см^{-1}$), характерные для аморфного фосфата кальция. Тогда как в спектрах поверхностного слоя, снятого с образцов из ГСК-1.45 и волластонита, присутствуют разделенные полосы при 565 и 605 $см^{-1}$, соответствующие фазе основного фосфата кальция (гидроксиапатита).

Методом РЭМ исследована поверхность керамик. До начала эксперимента для всех образцов она была ровной. После выдерживания в SBF поверхность всех материалов покрыта слоем сферических частиц фосфатов кальция (рис. 2, 3). При детальном рассмотрении микрофотографий можно заметить присутствие в кальций-фосфатном слое трещин (рис. 2). Они становятся тем более выраженными и массивными, чем выше молярное соотношение Ca/Si в исходном ГСК. Это может быть связано с ростом толщины покрытия.

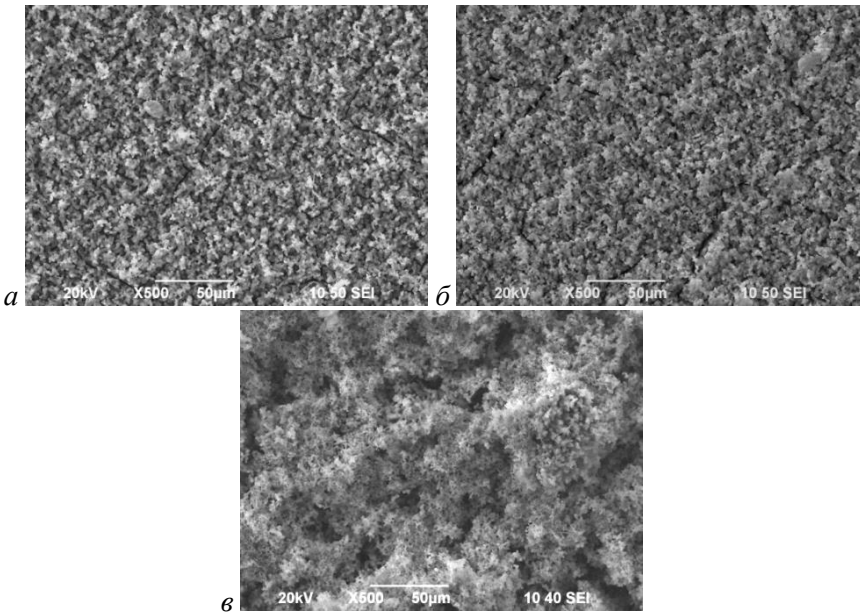


Рис. 2**.** Микрофотографии поверхностного слоя, образовавшегося на поверхности керамик из ГСК-0.85 *(а)*, ГСК-1.20 *(б)* и ГСК-1.45 *(в)*

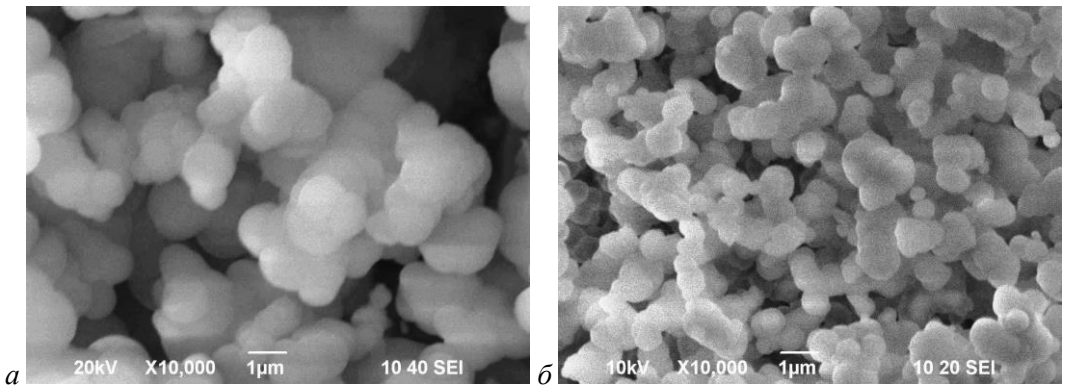


Рис. 3. Микрофотографии частиц, образовавшихся на поверхности керамик из ГСК-1.00 *(а)* и β-ВТ *(б)*

Табл. 1. Состав поверхностного слоя керамик из СК после выдерживания в SBF

Элемент	Содержание в образце, масс. %					
	ГСК-0.65	ГСК-0.85	ГСК-1.00	ГСК-1.20	ГСК-1.45	β-ВТ
Ca	28.6 ± 2.4	28.2 ± 0.6	28.8 ± 1.9	30.2 ± 0.5	28.0 ± 1.2	28.2 ± 1.0
Si	0.23 ± 0.05	0.84 ± 0.12	0.17 ± 0.09	0.20 ± 0.09	0.51 ± 011	0.33 ± 0.08
O	48.4 ± 3.0	49.1 ± 0.9	47.5 ± 0.7	48.4 ± 1.3	45.6 ± 0.6	48.1 ± 1.8
P	16.3 ± 1.7	15.5 ± 1.9	15.0 ± 0.4	15.9 ± 0.5	13.7 ± 0.9	13.5 ± 1.4
Ca/P	1.36 ± 0.12	1.42 ± 0.10	1.49 ± 0.08	1.47 ± 0.03	1.57 ± 0.07	1.63 ± 0.09

Отмечено, что на образцах из ГСК-1.45 и волластонита формируются частицы меньшего размера (рис. 3). Вероятно, это связано с тем, что в результате быстрого растворения данных образцов в раствор выделяется большое количество ионов Ca^{2+}, существенно возрастает pH, за счет чего создается высокое пересыщение среды и осаждается большое количество мелких частиц.

Также в ходе элементного анализа установлено, что основными компонентами поверхностного слоя являются кальций и фосфор (табл. 1). Причем величина молярного соотношения Ca/P подтверждает данные ИК-спектроскопии об образовании апатита на поверхности керамик из ГСК-1.45 и волластонита, а в остальных случаях аморфного фосфата кальция.

Таким образом, установлено, что на поверхности всех исследованных силикатов кальция формируется слой фосфата кальция. Его толщина которого и соотношение Ca/P основного вещества

в нем возрастают при переходе к гидросиликатам кальция с большим значением молярного коэффициента Ca/Si.

Полученные результаты могут указывать на высокую биоактивность материалов и их быструю интеграцию в костную систему при использовании в качестве биоматериалов.

Автор выражает благодарность за помощь в выполнении физико-химических исследований к.т.н., директору НОРЦ «Нанотехнологии» ОмГТУ А.И. Блесману и к.п.н., доценту Д.А. Полонянкину.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ БИОПОЛИМЕРОВ И ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ ДЛЯ ЗАМЕЩЕНИЯ КОСТНО-ХРЯЩЕВЫХ ДЕФЕКТОВ

Фетисова В.Э.

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

В настоящее время человечество всё чаще сталкивается с различными заболеваниями и патологиями опорно-двигательной системы, что связано с увеличением продолжительности жизни населения. По этой причине требуются разработки новых подходов к лечению, внедрение новых технологий для заполнения костных дефектов. На данный момент наиболее перспективным подходом является персонализированная медицина, в частности – использование 3D-моделирования, с помощью которого появляется возможность изготовления индивидуального имплантата под заданный дефект [1]. Перспективной технологией для реализации данного метода является технология 3D-печати композиционными гидрогелями, с помощью которой можно реализовать данный метод и построить заданную модель.

В данной работе рассмотрена гелиевая 3D-печать из-за свойств получаемых материалов: они обладают пористой микроструктурой, а также образуют непрерывный каркас. Для применения 3D-печати такого типа требуется определённый тип чернил, который по вязкости будет подходить под характеристики 3D-принтера. Требуемыми характеристиками обладают композиционные материалы на основе биополимеров и фосфатов кальция. Высокий потенциал имеют полимеры альгинат натрия и карбоксиметилцеллюлоза, характеризующиеся высокой биосовместимостью, а также фосфаты кальция, близкие по составу к минеральной составляющей костной ткани человека, обеспечивающие прочность и биоактивность материалов [2]. Такие композиционные материалы обладают заданной архитектурой, деградируют во времени, обеспечивают механическую прочность и устойчивость структуры в процессе имплантации, чем полностью удовлетворяют представленным требованиям. [3]

В данной работе были исследованы композиционные материалы состава биополимеры – фосфаты кальция, адаптированных для 3D-печати, для выявления наиболее подходящих для изготовления персонализированных изделий. Созданы новые композиционные материалы на основе биополимеров карбоксиметилцеллюлозы и альгината натрия, а также фосфатов кальция: дикальцийфосфат дигидрата, трикальций фосфата и гидроксиапатита.

Автор выражает благодарность за руководство работой чл.-корр. РАН Комлеву В.С., к.т.н. Тетериной А.Ю.; за помощь в работе сотрудникам лаборатории №20 ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН: к.т.н. Егорову А.А., м.н.с. Смирнову И.В., асп. Зобкову Ю.В., Михеевой П.В..

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ 18-33-00955 мол_а). Исследования вязкости гидрогелей выполнена в рамках государственного задания № 007-00129-18-00.

Список литературы:

1. Зуев Д.М., Климашина Е.С., Евдокимов П.В., Филиппов Я.Ю., Путляев В.И. Механические характеристики композиционных материалов на основе β-$Ca_3(PO_4)_2$/поли(D, L-лактид)а и β-$Ca_3(PO_4)_2$/поли(ε-капролактон)а// Материаловедение. – 2018. - №5. – С. 31-35.

2. Баринов С.М., Комлев В.С. Биокерамика на основе фосфатов кальция // М.: Наука. 2005. С.204

3. Rodriguez Garcia M., Naves Diaz M., Cannata Andia J.B. Bone metabolism, vascular calcitications and mortality: Associations beyond mere coincidence //J. Nephrol. – 2005. – Т. 18. - №. 4. – С. 458-463.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ КОСТНЫХ ЦЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ БРУШИТА, СОДЕРЖАЩИХ ПОЛУВОДНЫЙ СУЛЬФАТ КАЛЬЦИЯ

Хайрутдинова Д.Р.

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

dvdr@list.ru

Для реконструкции поврежденных костных тканей методами тканевой инженерии применяют кальций - фосфатные костные цементы на основе дикальцийфосфата двухводного (ДКФД, брушитовые цементы), обладающие скоростью резорбции сопоставимой со скоростью образования новой костной ткани [1, 2]. Основным недостатком таких цементов является их низкая прочность, что может приводить к деструкции и деформации цементного материала в зоне заполненного дефекта и, как следствие, к неоднородному формированию новой костной ткани. Поэтому брушитовые цементы могут при меняться только для пластики небольших по размеру дефектов. Другим определяющим фактором использования цементов для регенерации костной ткани является скорость их биорезорбции. Чем больше скорость, тем быстрее происходит образование новой костной ткани. Используемые резорбируемые цементы на основе брушита имеют недостаточную скорость биорезорбции, что также, как и низкая прочность, являются основными причинами ограничения использования цементов в регенеративной костной медицине. В связи с этим, одним из перспективных направлений развития костных цементов является создание композиционных материалов, где за счет введения второго компонента можно управлять кинетикой биорезорбции и механическими свойствами.

В качестве второй фазы брушитового цемента в работе был использован полуводный сульфат кальция (СК), обладающий вяжущими свойствами, биологической совместимостью с живыми тканями. Вводимый второй компонент обладает более высокой растворимостью по сравнению с брушитом, а также большей прочностью [3]. В качестве прекурсора образования ДКФД может служить трехкальциевый фосфат (ТКФ, $Ca_3(PO_4)_2 \cdot xH_2O$).

Целью работы являлось создание и исследование новых материалов на основе брушита, содержащих в качестве второй фазы полуводный сульфат кальция.

Для синтеза композиционных порошковых материалов использовали метод прямого механического смешения порошков.

Для синтеза использовали порошки трикальцийфосфата и коммерческого гипса марки Elite Rock. Исходные порошки смешивали с помощью верхнеприводной мешалки в среде диметилкетона в широком диапазоне составов с шагом 20 масс. %. Полученные механические смеси сушили до полного удаления жидкой фазы и исследовали их фазовый состав. По данным рентгенофазового анализа (РФА) видно, что полученные материалы состояли из полуводного СК и α-ТКФ (рис.1).

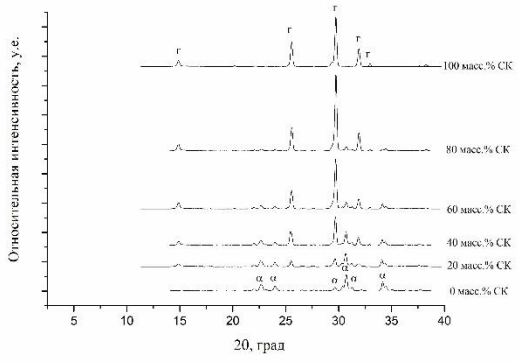


Рис. 1 – Дифрактограммы исходных порошковых материалов, синтезированных механическим методом, где г – полуводный сульфат кальция, α – α-ТКФ

Из полученных порошковых материалов получали цементы. В качестве цементной жидкости использовали 67% водный раствор фосфата магния. Синтез центов проводили на предметном стекле в соотношении порошок:жидкость - 1:1.

По данным РФА, основными фазами является СК, α-ТКФ и брушит (рис.2).

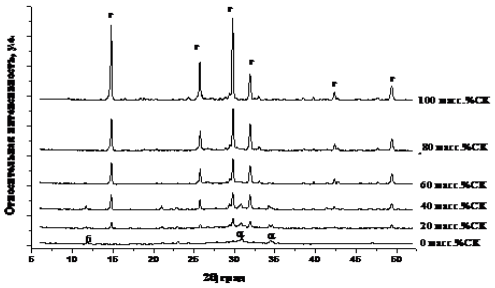


Рис. 2 – Дифрактограммы цементов, где α – α-ТКФ, г – полуводный сульфат кальция ($CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$), б - брушит.

Таким образом, получен целый ряд новых композиционных цементных материалов на основе брушита, содержащих в качестве второй фазы полуводный СК, предназначенных для быстрой регенерации костной ткани с различным уровнем механических свойств. Перспективность таких материалов заключается в возможности их применения под конкретные задачи в зависимости от размера костного дефекта и возраста пациента.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 18–03–00429 а «Создание кальцийфосфатных композиционных костных цементов, содержащих гранулы сульфата кальция: влияние состава, размера, пористости гранул на фазовый состав, микроструктуру, механические и биологические свойства цементов».

Список литературы:

1. Баринов С.М., Комлев В.С. Биокерамика на основе фосфатов кальция. – М.: Наука, 2014 – 204с.
2. Dorozhkin S. V. Calcium orthophosphates: applications in nature, biology, and medicine. – CRC Press, 2012.
3. Хайрутдинова Д.Р., Антонова О.С., Гольдберг М.А., Смирнов С.В. Цементы на основе трикальцийфосфата, содержащие модифицированные гранулы гипса // РАН Труды Кольского научного центра: Химия и материаловедение: тезисы доклада, - 2019. - №1. - С. 389.

БИОМИМЕТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИГИДРОКСИБУТИРАТА ДЛЯ РЕКОНСТРУКТИВНОЙ ХИРУРГИИ

Чубрик А.В.

Россия, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», chubrix@misis.ru

Введение

Реконструктивная хирургия нуждается в разработке новых биорезорбируемых материалов для замещения костных дефектов. Такие материалы должны быть биосовместимыми, а их структура и физико-механические свойства должны быть приближены к нативной костной ткани для соответствия свойству биомиметичности.

На сегодняшний день широкое применение биополимеров можно обнаружить в области медицины благодаря наличию таких свойств как биосовместимость, биодеградация и биоактивность, низкая антигенность, способность поддерживать рост и пролиферацию клеток с соответствующими механическими свойствами, технологичность для формирования сложных форм с соответствующей пористостью, а также обеспечение механической прочности.

Использование биорезорбируемых полимерных материалов, выполняющих в течение необходимого времени поддерживающую функцию и постепенно распадающихся в среде организма (их продукты деградации полностью всасываются в жидкости организма без остатка и с минимальными токсическими эффектами), позволяет исключить необходимость проведения повторных операций.

Помимо полилактидов, перспективными деградируемыми биополимерами являются полиэфиры алкановых кислот – полигидроксиалканоаты (ПГА) – термопластичные разрушаемые линейные полиэфиры микробиологического происхождения. Исследования показали, что некоторые типы ПГА демонстрируют лучшую биосовместимость и являются более благоприятными для адгезии клеток [1]. ПГА – это семейство полимеров различной химической

структуры, от высококристалличных термопластов до резиноподобных эластомеров. Полигидроксибутират (ПГБ) – является наиболее распространенным типом ПГА, вырабатываемым микроорганизмами в условиях дефицита азота [2].

Немаловажным свойством материала для реконструктивной хирургии является биоактивность, которой можно добиться путем формирования композита из ПГБ и кальций-фосфатной керамики, например, гидроксиапатита (ГАП). ГАП и его модифицированные формы являются основным компонентом человеческих костей (до 70 масс. %) и используются в медицине как элементы, способствующие реминерализации [3]. Использование данного минерального компонента в матрице биорезорбируемого ПГБ является одним из путей повышения биоактивности получаемых имплантатов.

Формирование пористости для имитации костной ткани возможно путем использования порообразующего компонента (NaCl) [4, 5], регулируя размеры частиц которого, можно получать требуемый размер пор и пористость, достаточные для проникновения внутрь такого имплантата остеобластов, остеокластов и остеоцитов, и необходимые для успешной остеоинтеграции и васкуляризации.

Цель исследования

Целью данной работы является разработка методов получения биомиметических имплантатов на основе ПГБ, имитирующих структуру трабекулярной кости, с добавлением ГАП для улучшения биоактивности.

Материалы и методы

Структура трабекулярной костной ткани в полученном пористом материале формировалась методом термопрессования в закрытой пресс-форме смесей, полученных в мельнице шарового планетарного типа путем добавления к порошку ПГБ и порошковой смеси ПГБ/15%ГАП порообразующего компонента – сферической соли NaCl гранулометрического состава 300 – 500 мкм для обеспечения пористости 70% – и удалением его путем растворения и вымывания.

Для равномерного распределения ГАП в матрице ПГБ используется высокоэнергетическая механоактивационная обработка в мельнице шарового планетарного типа, способствующая дезагрегации и диспергированию частиц ГАП. На следующем этапе происходит добавление соли в низкоэнергетическом режиме для исключения ее измельчения. Размер частиц соли определяет размер пор.

Исследования *in vitro* на цитотоксичность проводились с использованием выделенных из периферической крови здоровых доноров лимфоцитов.

Результаты и обсуждение

Микроскопические исследования с использованием СЭМ показали, что структура образцов с 70 % пористостью, показанная на рисунке 1, близка к нативной кости, преимущественный размер пор лежит в диапазоне 300 – 500 мкм, что подтверждает эффективность низкоэнергетического смешивания смеси ПГБ/ГАП/NaCl в мельнице шарового планетарного типа. Развитый микрорельеф пор должен способствовать адгезии клеток.

Исследование механических характеристик на сжатие полученных пористых ПГБ и ПГБ/ГАП образцов на универсальной испытательной машине в соответствии с международным стандартом ISO 604:2002 показало модуль упругости 0,22 ± 0,05 и 0,18 ± 0,08 ГПа, предел текучести 2,46 ± 0,49 и 2,09 ± 0,54 МПа соответственно. Данные значения достаточны для имитации трабекулярной костной ткани в случае формирования пористости [6]. Микро-КТ показало необходимость использования механоактивации для получения образцов с равномерным распределением ГАП.

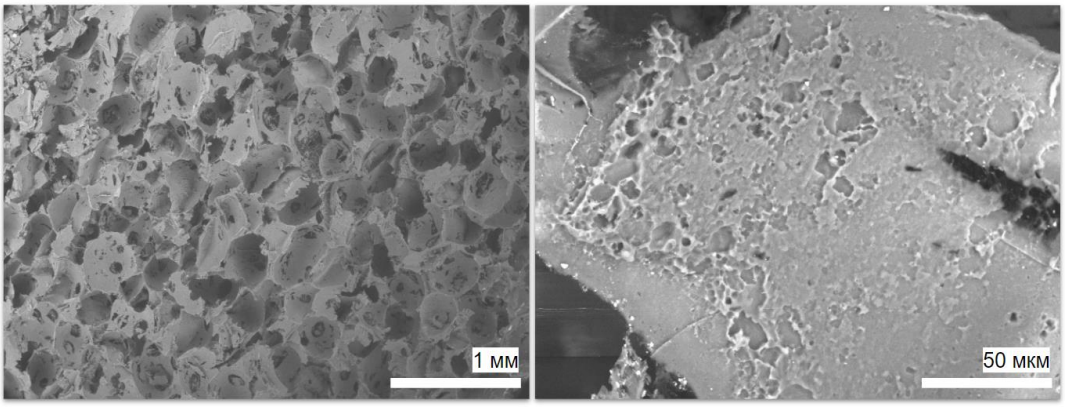


Рис. 1. – Микрофотография СЭМ пористого образца и микрорельефа пор

Исследования *in vitro* на цитотоксичность с использованием выделенных из периферической крови здоровых доноров лимфоцитов, полученных из тромбоцитарно-лейкоцитарной массы. Методом проточной цитометрии была оценена выживаемость, которая составила более 95% при инкубации клеток с образцами ПГБ в течение 5 дней. Микроскопические исследования показали, что клетки концентрируются в области вокруг образца, что может говорить о предпочтительной пролиферации в связи со взаимодействием с материалом.

Заключение

Данная методика позволяет получать гибридные материалы на основе ПГБ с повышенной биоактивностью, имитирующие структуру и механические свойства нативной человеческой костной ткани, что может использоваться для создания имплантатов для ненагруженных костных дефектов.

Выражение благодарности

Выражается благодарность научному руководителю работы к.ф.-м.н. Сенатову Ф.С.

Работа выполнена при поддержке РНФ «Разработка новых имплантируемых материалов с rhBMP-2 и эритропоэтином для реконструктивной хирургии» (грант № 16-15-00133)

Список литературы:

1. Hu Y. J. et al. Biocompatibility of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate-co-3-hydroxyhexanoate) with bone marrow mesenchymal stem cells //Acta biomaterialia. – 2009. – Т. 5. – №. 4. – С. 1115-1125.
2. Dwivedi R. et al. Poly hydroxyalkanoates (PHA): Role in bone scaffolds //Journal of oral biology and craniofacial research. – 2020. – Т. 10. – №. 1. – С. 389-392.
3. Habibah T., Salisbury H. Hydroxyapatite Dental Material // Biomaterials. – 2018.
4. Senatov F. S. et al. Comparative analysis of structure and mechanical properties of porous PEEK and UHMWPE biomimetic scaffolds //Materials Letters. – 2019. – Т. 239. – С. 63-66.
5. Chubrik A. et al. Highly porous PEEK and PEEK/HA scaffolds with Escherichia coli-derived recombinant BMP-2 and erythropoietin for enhanced osteogenesis and angiogenesis //Polymer Testing. – 2020. – С. 106518.
6. Morgan E. F., Bayraktar H. H., Keaveny T. M. Trabecular bone modulus–density relationships depend on anatomic site //Journal of biomechanics. – 2003. – Т. 36. – №. 7. – С. 897-904.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И МОРФОЛОГИИ КОМПОЗИТНЫХ ГРАНУЛ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИАПАТИТА И ВОЛЛАСТОНИТА

Шевченко А.Е.

Россия, ФГБОУ ВО ОмГМУ Минздрава России, ОмГТУ, alisa_shevchenko@list.ru

Среди всех форм биоматериалов, используемых на сегодняшний день для восстановления костной ткани человека, для рыхлого заполнения полостей наиболее предпочтительны препараты со сферическими частицами. Подобные материалы, известные к настоящему времени, содержат, главным образом, один основной минеральный биосовместимый компонент. Однако в последние годы существенно возрос интерес к созданию более сложных материалов на основе нескольких активных в биологическом отношении синтетических соединений.

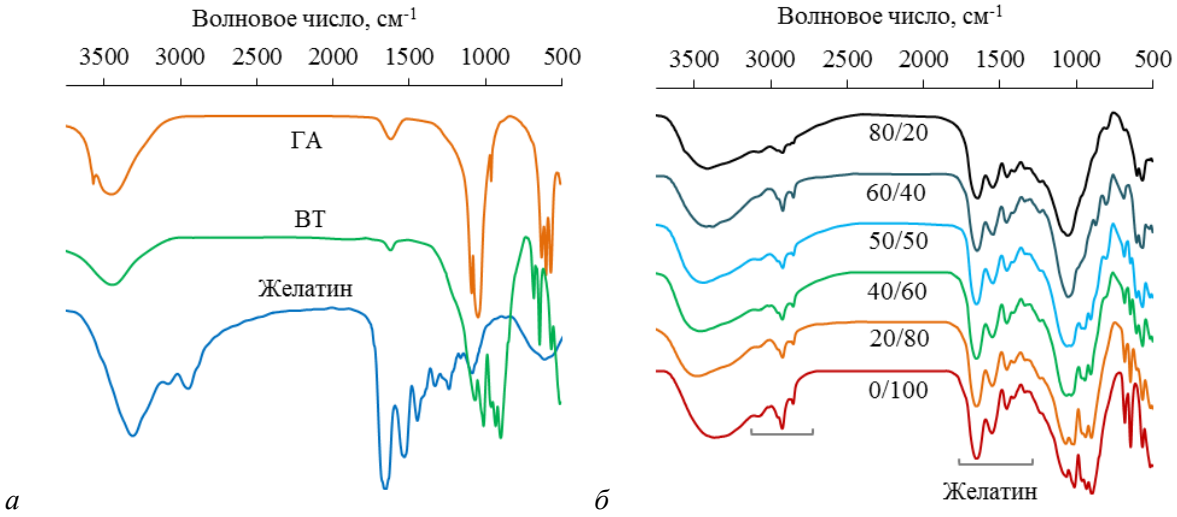
В данной работе из композитных синтетических порошков, содержащих гидроксиапатит (ГА, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) и волластонит (ВТ, β-$CaSiO_3$) в различных пропорциях, по суспензионной технологии [1] получены керамические гранулы и выполнено их исследование. ИК-спектры поглощения гранул регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре «ФТ-801» (Simex). Морфологию и структуру гранул определяли методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на электронном микроскопе «JCM-5700» (JEOL).

С помощью метода ИК-Фурье-спектроскопии проведено исследование функционально-группового состава исходных компонентов (ГА, ВТ, желатин) (рис. 1а) и гранул, полученных из порошков с различным соотношением ГА и ВТ (рис. 1б). Установлено, что ИК-спектры гранул содержат все основные полосы, характерные для их составляющих. В спектрах гранул, подобно спектру ГА, наблюдаются максимумы поглощения, вызванные валентными колебаниями связей O–P–O (565 и 603 $см^{-1}$) и симметричными деформационными колебаниями P–O в PO_4-тетераэдрах (962, 1040 и 1090 $см^{-1}$), а также моды деформационных колебаний связей H–O–H молекул воды [2]. Также ИК-спектры материалов включает моды деформационных колебаний O–Si–O при 565 $см^{-1}$; валентные симметричные колебания силоксановых мостиков Si–O–Si в области 600 - 800 $см^{-1}$;

асимметричные валентные колебания связей Si–O в тетраэдрах SiO_4 при 850 - 1100 $см^{-1}$ и валентное асимметричное колебание фрагмента Si–O–Si при 1200 $см^{-1}$ из состава ВТ [3]. В спектрах гранул фиксируются полосы желатина, вызванные колебаниями карбоксильных группировок в желатине I типа при 1260 - 1400 $см^{-1}$; при 1550 $см^{-1}$ наблюдается полоса деформационных колебаний связей N–H в амиде II, а максимум поглощения в области 3270 - 3370 $см^{-1}$ соответствует валентным колебаниям связей N–H; полосы деформационных колебаний связей N–H и валентные колебания связей C=O и O–H проявляются при 1650 $см^{-1}$; дублет при 2880 и 2940 $см^{-1}$ соответствует валентным колебаниям связей C–H и N–H [4]. По данным ИК-Фурье-спектроскопии примесных компонентов в составе гранул не содержится.

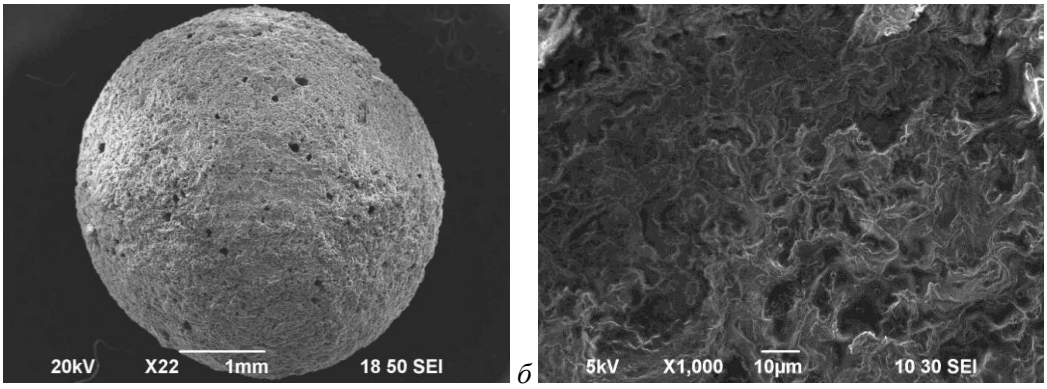
На рис. 2 представлены микрофотографии гранул. Установлено, что композиты имеют форму, близкую к сферической. Размеры полученных гранул варьируют в диапазоне от ~150 мкм до 5 мм. На рис. 2б видно, что поверхность гранул неравномерная и шероховатая. При рассмотрении внутренней структуры композита в месте скола (рис. 2в, 2г) наблюдаются поры различных размеров и глубины, которые образовались, вероятно, за счёт высыхания связующего полимера (желатина). Обнаружено, что поры пронизывают весь объем гранулы и образуют между собой систему каналов и полостей, что благоприятно с точки зрения биомедицинского применения материалов.

Таким образом, установлено, что полученные гранулы содержат гидроксиапатит, волластонит и желатин. Частицы имеют форму близкую к сферической и пористую структуру. Поры в материале сопряжены между собой сетью каналов и полостей, что благоприятно для биомедицинского применения.



а *б*

Рис. 1. – ИК-спектры компонентов гранул *(а)* и гранул с различным соотношением гидроксиапатит / волластонит *(б)*



а *б*

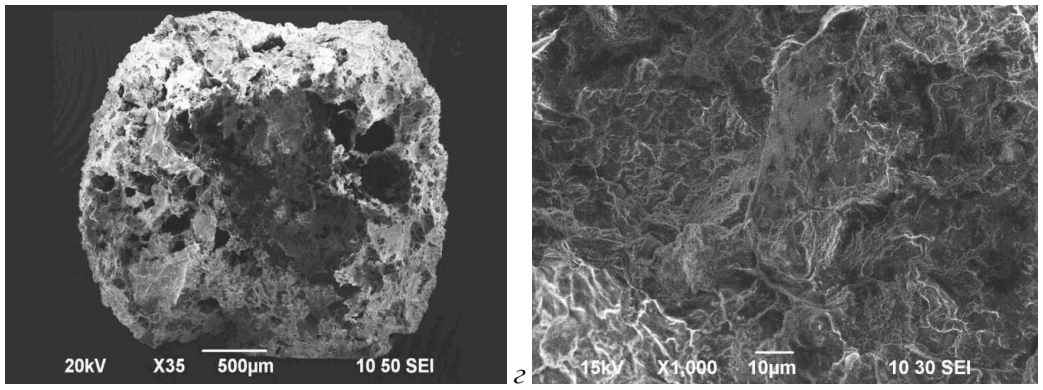


Рис. 2. – Микрофотографии гранул с соотношением гидроксиапатит / волластонит 40 / 60 масс. %: общий вид *(а)*, структура поверхности *(б)*, скол *(в)* и внутренняя структура *(г)*

Автор выражает благодарность к.х.н., заведующей научной лабораторией стоматологического факультета ОмГМУ А.П. Солоненко за консультации при выполнении работы, а также к.т.н., директору НОРЦ Нанотехнологий ОмГТУ А.И. Блесману и к.п.н. Д.А. Полонянкину за помощь в выполнении физико-химических исследований.

Список литературы:

1. Баринов С.М., Комлев В.С. Биокерамика на основе фосфатов кальция. – М.: Наука, 2005. – 204 с.
2. Shi J., Klocke A., Zhang M., Bismayer Y. Thermally-induced structural modification of dental enamel apatite: decomposition and transformation of carbonate groups // European Journal of Mineralogy. – 2005. – Vol. 17. – P. 769-775.
3. Handke M. FT-IR isotopic shifted spectra of calcium silicates // Fourier and computerized infrared spectroscopy. – 1985. – Vol. 553. – P. 395-396.
4. Hossana M. J., Gafurb M. A., Kadirb M. R., Karima M. M. Preparation and Characterization of Gelatin-Hydroxyapatite Composite for Bone Tissue Engineering // International Journal of Engineering & Technology IJET-IJENS. – 2014. – Vol. 14, № 1. – P. 24-32.

СЕКЦИЯ 5 «Инновационные технологии получения порошковых материалов и наноматериалов, в том числе процессов их формования и обработки давлением»

ДЕФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПОРОШКОВОГО СПЛАВА $Ti_{29.7}Ni_{50.3}Hf_{20}$ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОДНООСНОГО СЖАТИЯ

Володько С.С.
Россия, Тульский государственный университет, volodko.sv@yandex.ru

В работе исследовано деформационное поведение сплава $Ti_{29.7}Ni_{50.3}Hf_{20}$ в условиях одноосного высокотемпературного сжатия в температурном интервале 700-1000 °С и скоростях деформации $\dot{\varepsilon}$ = 0,003 – 30 $с^{-1}$. Сплав получен по технологии порошковой металлургии по схеме гидридно-кальциевый синтез порошка → консолидация (прессование + вакуумное спекание). Испытания на одноосное сжатие проводили с использованием комплекса Gleeble-3800 на цилиндрических образцах диаметром 6 мм и высотой 11 мм. Образцы вырезали из спеченной заготовки при помощи электроэррозионной проволочной резки, а затем отжигали в вакууме при температуре 1000 °С в течение 10 часов.

На кривых напряжение (σ)- истинная деформация *(e)* (рис. 1а) можно выделить три участка. На первом участке происходит упругая деформации. На участке 2 в области упругопластического перехода наблюдается пик напряжений, который может быть связан с отрывом дислокаций от мест их закрепления примесными атомами. Характер хода кривой σ - e на третьем участке зависит от скорости деформации. При скоростях деформации $\dot{\varepsilon}$ = 0,003-0,3 $с^{-1}$ наблюдается установившееся стадия течения металла, при которой величина напряжений практически не меняется с ростом деформации. На этом участке процессы разупрочнения и упрочнения компенсируют друг друга.

При увеличении скорости деформации до $\dot{\varepsilon}$ = 3-30 c^{-1} на третьем участке наблюдается заметное разупрочнение, что отражается в нисходящем ходе кривых σ - e.

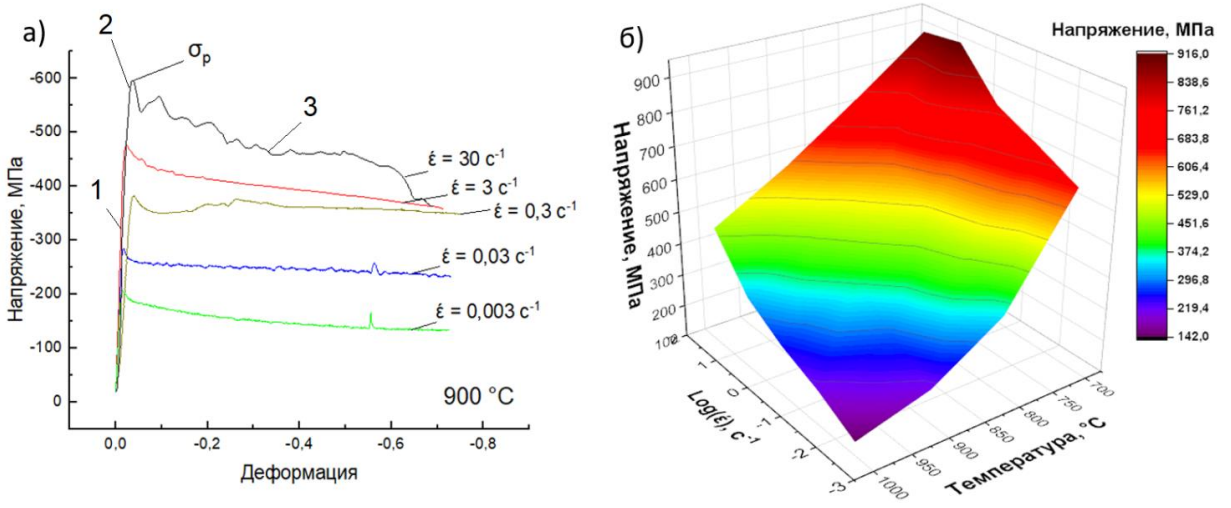


Рис. 1. Результаты испытаний на одноосное сжатие: а – кривые напряжение (σ)- истинная деформация *(e)* при температуре 900 °C и скорости деформации $\dot{\varepsilon}$ = 0,003 – 30 c^{-1}; б – поверхность отклика зависимости пиковых напряжений (σ_p) от температуры и скорости испытаний

Разупрочнение при $\dot{\varepsilon}$ = 3-30 c^{-1}, по-видимому, связано с деформационным разогревом образца (ΔT). Максимальный прирост температуры (ΔT) во время деформации, равный 120 °C, был зафиксирован при температуре одноосного сжатия 700 °C и $\dot{\varepsilon}$ = 3 c^{-1}. В интервале скоростей деформации $\dot{\varepsilon}$ = 0,003-0,03 c^{-1} величина ΔT не превышает 4-5 °C, что сопоставимо с погрешностью измерения температуры в эксперименте. В зависимости от температуры испытаний увеличение скорости деформации до $\dot{\varepsilon}$ = 0,3 c^{-1} приводит к росту ΔT до 20-30 °C, в интервале $\dot{\varepsilon}$ = 3-30 c^{-1} ΔT колеблется от 65-90 °C. Таким образом, в нашем случае с увеличением скорости деформации с $\dot{\varepsilon}$ = 0,003-0,03 c^{-1} до $\dot{\varepsilon}$ = 0,3-30 c^{-1} происходит переход с деформации в изотермических условиях к неизотермическим.

На рисунке 1б представлена зависимость экспериментальных значений пиковых напряжений σ_p от температуры и скорости деформации. Минимальная величина σ_p наблюдается при максимальных температурах и минимальных скоростях деформации, что типично для металлических материалов.

Вероятно, из-за низкой удельной теплоемкости, довольно высокой прочности и плохой теплопроводности в сплаве $Ti_{29.7}Ni_{50.3}Hf_{20}$ наблюдается эффект деформационного разогрева при одноосном высокотемпературном сжатии, в результате чего кривые σ - e не отражают реального поведения материала при постоянной температуре и скорости деформации, что приведет к ошибке при расчете соответствующих констант материала в рамках теории горячей деформации металла. Данный аспект требует внимания и применения соответствующих методик, позволяющих корректировать зависимости σ - e.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-38-90238 «Исследование деформационного поведения сплава $Ti_{29.7}Ni_{50.3}Hf_{20}$ с высокотемпературным эффектом памяти формы».

МЕТОД ПРЯМОГО ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ОКСИДА ТИТАНА (IV)

Вымпина Ю.Н.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия

xyulyashax@mail.ru

Непрерывный выброс вредных химических соединений из различных промышленных и сельскохозяйственных предприятий, таких как фенол и его производные, синтетические красители, пестициды и удобрения, в водные потоки представляет серьезную угрозу окружающей среде. Устойчивость этих веществ к естественному разложению и биоразложению, и даже стойкость побочных продуктов, образующихся после их частичного разложения, указывается в различных научных работах [1]. Стандартные методы, такие как химическое осаждение, фильтрация, электроосаждение и т.д. не очень эффективны при очистке от пестицидов [2]. Новым и весьма

привлекательным методом разложения загрязняющих веществ из окружающей среды является гетерогенный фотокатализ [3]. Гетерогенный фотокатализ включает использование полупроводниковых фотокатализаторов ввиду их способности преобразовывать энергию фотонов в химическую энергию, которая может быть использована для разложения синтетических веществ [4]. Среди различных используемых полупроводниковых материалов оксид титана (IV) или диоксид титана имеет наибольшую популярность из-за его широкого спектра свойств, таких как нетоксичность, низкая стоимость, высокая фотокаталитическая активность, химическая устойчивость [5-6].

К сожалению, широкая запрещенная зона TiO_2 препятствует практическому применению диоксида титана в видимом свете, более того, это материал показывает высокую скорость рекомбинации фотогенерированных электронов и дырок [7]. Свойства указанного материала также зависят от метода синтеза. Среди наиболее известных возможно выделить золь-гель метод, солвотермический метод, электроосаждение и т.д. Ни один из существующих методов не является универсальным с точки зрения временных и энергетических затрат, более того, многие химические методы требуют большого количества реагентов [8]. Целью данной работы является прямой плазмодинамический метод диоксида титана. Этот способ также позволяет синтезировать дисперсные материалы, в частности, диоксид титана, при этом является быстрым (10^{-3} с), одностадийным и экологически безопасным.

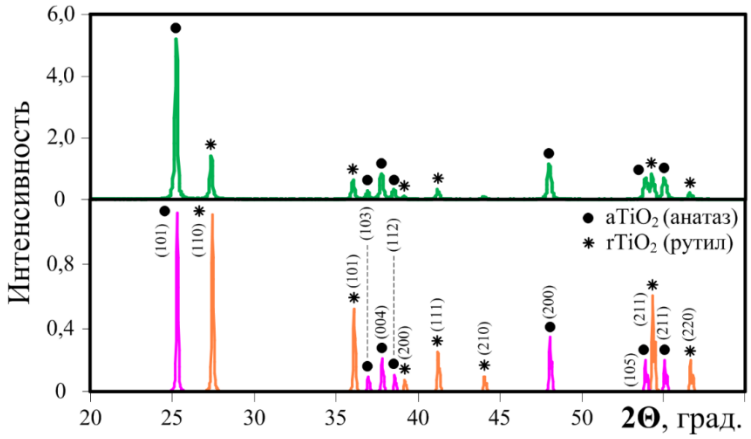


Рис. 1. – Рентгеновская дифрактограмма материала порошка, синтезированного методом плазмодинамического синтеза

Плазмодинамический синтез TiO_2 осуществляется в системе, базовым элементом которого является коаксиальный магнитоплазменный ускоритель [9]. В процессе работы ускоритель генерирует высокоскоростную плазменную струю, которая при передвижении по ускорительному каналу взаимодействует с её стенками, тем самым осуществляя путём электроэрозионного износа наработку основного материала – титана. Истечение плазменного потока происходит в камеру-реактор, предварительно заполненной газообразной смесью кислород/аргон, где и реализуется плазмохимический синтез оксида титана (IV).

Материал порошка был исследован без какой-либо предварительной подготовки методом рентгеновской дифрактометрии с использованием Shimadzu XRD 7000 (Cu_α-излучение). На рисунке 1 показана типичная рентгеновская дифрактограмма синтезированного продукта. Выявлено присутствие только двух кристаллических модификаций диоксида титана: анатаз (a=b=3,7852 Å; c=9,5139 Å) и рутил с тетрагональной сингонией (a=b=4,5933 Å; c=2,9592 Å). По внешнему виду рентгенограммы можно выдвинуть предположение, что синтезированный продукт практически не содержит аморфной составляющей. Результаты расчёта в программной среде Dxta Application показали степень кристалличности на уровне ~ 98,0 % – таким образом, выдвинутое предположение является верным.

Выражение благодарности

Автор выражают глубочайшую благодарность своему научному руководителю, д.т.н., профессору Отделения электроэнергетики и электротехники ТПУ Сивкову Александру Анатольевичу, а также своим коллегам лаборатории «Магнитоплазменных технологий».

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90060 «Разработка метода плазмодинамического синтеза ультрадисперсных продуктов

системы Ti-O с управляемым фазовым и гранулометрическим составом для фотокаталитических приложений».

Список источников:
1 Kuo W. S., Ho P. H. Solar photocatalytic decolorization of methylene blue in water // Chemosphere. – 2001. – Vol. 45. – No. 1. – P. 77-83.
2 Panda N., Sahoo H., Mohapatra S. Decolourization of methyl orange using Fenton-like mesoporous Fe_2O_3–SiO_2 composite // Journal of Hazardous Materials. – 2011. – Vol. 185. – No. 1. – P. 359-365.
3 Hoffmann M. R. et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis // Chemical reviews. – 1995. – Vol. 95. – No 1. –PC. 69-96.
4 Gaya U. I., Abdullah A. H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems // Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry reviews. – 2008. – Vol. 9. – No. 1. – P. 1-12.
5 Lee H. et al. Assessment of photocatalytic performance of Fe/N-TiO_2 photocatalysts prepared by liquid phase plasma process // Catalysis Today. – 2019.
6 Lavorato C. et al. Pd/TiO_2 doped faujasite photocatalysts for acetophenone transfer hydrogenation in a photocatalytic membrane reactor //Journal of Catalysis. – 2017. – Vol. 353. – P. 152-161.
7 Anpo M., Takeuchi M. The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation //Journal of catalysis. – 2003. – Vol. 216. – No. 1-2. – P. 505-516.
8 Ishida Y. et al. Black TiO_2 nanoparticles by a microwave-induced plasma over titanium complex aqueous solution // Chemistry Letters. – 2015. – Vol. 44. – No. 10. – P. 1327-1329.
9 Вымпина Ю.Н., Нанзанов Д.А. Получение диоксида титана с помощью коаксиального магнитоплазменного ускорителя / Химия и химическая технология: достижения и перспективы: сборник материалов IV Всероссийской конференции, г. Кемерово, 27-28 ноября 2018 г. – Кемерово: Изд-во КузГТУ, 2018. – С. 113.1-113.4.

РАЗВИТИЕ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ $CdMn_2O_4$ ИЗ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ-ПРЕКУРСОРОВ

Гавриков А.В.
Россия, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, penguim1990@yandex.ru

Интерес к развитию методов получения оксидных систем на основе $CdMn_2O_4$ обусловлен возможностью использования этого вещества в качестве действующего компонента сенсоров газов, суперконденсаторов и катализаторов [1,2]. Одним из наиболее перспективных подходов к получению $CdMn_2O_4$ (и сложных оксидов в целом) является использование термического разложения индивидуальных прекурсоров – гетерометаллических комплексов, содержащих ионы металлов в необходимом соотношении. Использование этого подхода помогает существенно (до 2-3 ч) снизить время получения целевого продукта по сравнению с традиционным керамическим методом синтеза. Другим преимуществом прекурсорного подхода является возможность эксплуатации свойств (в частности, растворимости) комплексов-прекурсоров, что существенно расширяет потенциальное морфологическое разнообразие получаемых сложнооксидных систем.

В настоящей работе получена серия новых гетеролептических цимантренкарбоксилатных комплексов Cd, а именно $[Cd_2(OOCCym)_4(EtOH)_4)]$ (**1**), $[Cd(OOCCym)_2(bpy)(H_2O)]$ (**2**) и $[Cd(OOCCym)_2(phen)_2]\cdot EtOH$ (**3**) (Cym = $(\eta^5\text{-}C_5H_4)Mn(CO)_3$). Молекулярные структуры комплексов показаны на Рис. 1а-в. Важнейшие структурные особенности полученных комплексов (различный характер координации $CymCOO^-$) дополнительно подтверждены методом ИК спектроскопии (Рис. 1г). Стоит отметить, что **1-3** не являются гетерометаллическими комплексами в классическом понимании, поскольку в качестве комплексообразователей выступают только ионы Cd^{2+}, а Mn входит в состав химически стабильного металлоорганического фрагмента Cym, остающегося неизменным в процессе получения **1-3** и в большинстве реакций, характерных для карбоксилатных комплексов.

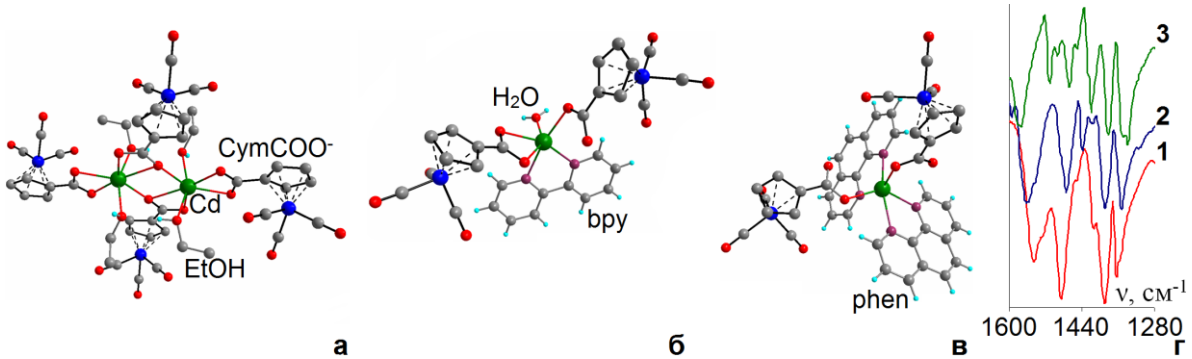


Рис. 1. – Молекулярные структуры прекурсоров **1-3** (**а-в**, атомы H лигандов $CymCOO^-$ не показаны) и ИК спектры **1-3** в интервале 1600-1280 $см^{-1}$ (**г**).

Тем не менее, наличие в составе **1-3** атомов Cd и Mn в соотношении 1:2 позволяет рассматривать эти соединения как возможные прекурсоры оксидных систем на основе $CdMn_2O_4$. Поэтому было проведено комплексное (ДСК, ТГ с масс-спектральным детектированием газообразных продуктов) исследование термического поведения **1-3** в различных условиях (в Ar и воздухе при скорости нагрева 10 К/мин).

При термолизе в Ar в результате разложения фрагментов Cym образуется Mn, а фрагментов {Cd–$(OOC)_2$} - смесь Cd и CdO. Последующее взаимодействие этих продуктов между собой приводит к конечным продуктам состава (Cd,Mn)O, Mn и (Cd_{1-x},Mn_x). Металлический Cd начинает испаряться при ~750°C. Частичное восстановление до Cd (с последующим его окислением до CdO) происходит даже при разложении на воздухе, что обуславливает возможность наличия небольшого количества примесей CdO и MnO_x в оксидных образцах, полученных препаративным термолизом прекурсоров **1-3** на воздухе.

Тем не менее, результаты исследования препаративного термолиза **1-3** на воздухе свидетельствуют об эффективности этих прекурсоров для получения оксидных систем с преобладающим (>95 масс. %) содержанием шпинели $CdMn_2O_4$ в результате непродолжительного (3 ч) одноступенчатого изотермического отжига. Полученные образцы охарактеризованы РФА и ИК спеткроскопией, их микроморфология изучена методом СЭМ, а элементный состав охарактеризован ЛРСМА. Полученные результаты позволили установить влияния условий отжига – температуры и продолжительности изотемрического отжига, а также скорости нагрева – на состав и морфологические особенности получаемых оксидных систем.

Типичная морфология конечных продуктов отжига **1-3** представлена на Рис. 2. Можно видеть, что даже образцы, полученные в самых мягких условиях, состоят из достаточно сильно агрегированных частиц. Такая морфология, очевидно, обусловлена выделением относительно небольшого количества газообразных продуктов в процессе термолиза **1-3**, состоящих из легких органических лигандов $CymCOO^-$, bpy и phen и теряющих некоторые горючие лиганды (молекулы растворителей) еще до начала основных процессов горения и кристаллизации оксидных продуктов.

Таким образом, по результатам проведенных исследований показана возможность использования комплексов **1-3** в качестве эффективных прекурсоров оксидных систем на основе тетрагональной шпинели $CdMn_2O_4$. Несмотря на трудности получения однофазных образцов кадмиевой шпинели, полученные результаты представляют интерес для конструирования каталитических систем на основе этого соединения, поскольку при разработке таких систем отсутствуют строгие требования к чистоте (однофазности) действующего компонента.

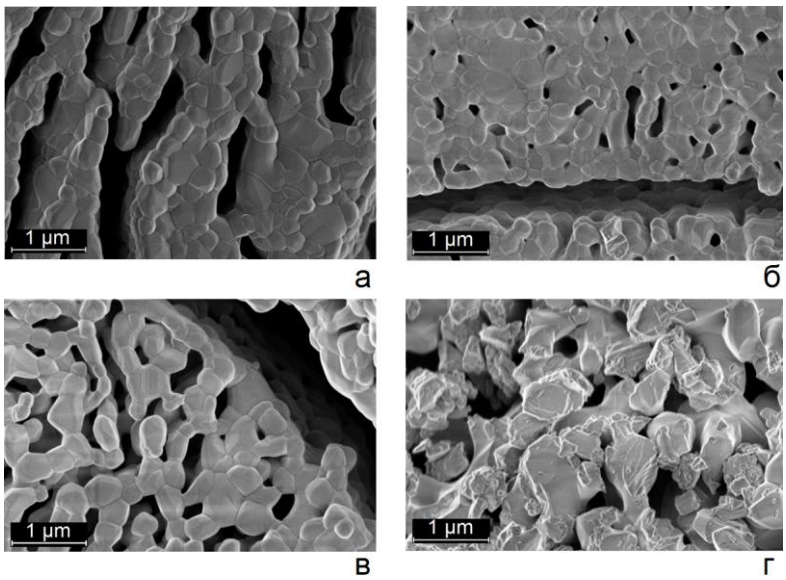


Рис. 2. – СЭМ микрофотографии образцов, полученных термолизом на воздухе прекурсора **1** с последующим изотермическим отжигом: (**а**) 900 ºС, 3 ч, 3 ºС/мин; (**б**) 900 ºС, 3 ч, 7 ºС/мин; (**в**) 900 ºС, 4 ч, 7 ºС/мин; (**г**) 1000 ºС, 48 ч, 30 ºС/min.

Автор выражает искреннюю благодарность к.х.н., вед. техн. Е.В. Беловой (всестороннее изучение термической стабильности полученных соединений), д.х.н., в.н.с. А.Б. Илюхину (рентгенографическая характеризация образцов комплексов-прекурсоров и оксидов) и м.н.с. А.А. Садовникову (характеризация оксидных образцов методами СЭМ и ЛРСМА).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект «Развитие синтетических подходов к контролируемой сборке олиго- и полиядерных карбоксилатов и β-дикетонатов d-металлов как основы и прекурсоров функциональных материалов» №19-73-00336).

Список литературы:

1. Hao X., Liu T., Li W., Zhang Y., Ouyang J., Liang X., Liu F., Yan X., Zhang C., Gao Y., Wang L., Lu G. Mixed potential gas phase sensor using YSZ solid electrolyte and spinel-type oxides AMn_2O_4 (A=Co, Zn and Cd) sensing electrodes// Sens. Act. B. – 2020. – V. 302. – art. № 127206.

2. Sahoo A., Deka B., Sharmaz Y. Incorporation of Alloy-de-Alloy Phase with Conversion Based Manganese Oxide to Enable High and Stable Capacity and Density Functional Theory Study of $CdMn_2O_4$ // J. Electrochem. Soc. – 2018. – V. 165. – art. № A1610.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ЧАСТИЦ ПРИ ОБРАБОТКЕ В ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЛАЗМЕ ЭЛЕКТРОДУГОВОГО РАЗРЯДА НАНОПОРОШКОВЫХ ГРАНУЛ СИСТЕМЫ W-Ni-Fe

Дорофеев А.А.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, adorofeev@imet.ac.ru

Аддитивные технологии предоставляют широкие возможности для проектирования и производства деталей сложной формы, наиболее близких к прототипам компьютерной модели [1]. Одни из самых популярных аддитивных технологий, такие как селективное лазерное или электронно-лучевое плавление и лазерная наплавка, используют исходный материал в порошкообразной форме. Основным из требований к применению металлического порошка данными методами является сферическая форма частиц, определяющая высокую насыпную плотность и текучесть, необходимую для обеспечения равномерной подачи порошка на платформу построения. Важное значение имеет отсутствие пористости и внутренних полостей в сферических частицах. В свою очередь, для повышения прочностных характеристик изделий, получаемых на основе сферического микропорошка важна мелкозернистость его внутренней структуры [2-4].

Учитывая вышеописанные критерии к применению порошковых материалов в аддитивных технологиях, целью настоящей работы являлось получение сферических беспористых микрочастиц

системы W-Ni-Fe (состава ВНЖ-90) с субмикронной внутренней структурой из нанопорошковых гранул в потоке термической плазмы. Для получения нанопорошковых гранул использовался нанопорошок системы W-Ni-Fe со средним размером 70 нм и структурой ядро-оболочка (где ядро это вольфрам, а оболочка – никель и железо), полученный на установке плазмохимического синтеза нанопорошков ИМЕТ РАН в результате восстановления оксидного сырья указанных металлов в водородосодержащей плазме с использованием реактора струйного типа.

В проведенных лабораторных экспериментальных исследованиях по получению нанопорошковых гранул на установке Buchi Mini Spray Dryer B-290 (Швейцария) использовался метод распылительной сушки суспензий на основе наночастиц с последующей ситовой классификацией. Учитывая, что наиболее востребованным диапазоном размеров частиц для 3D-принтеров является фракция 20-50 мкм, в качестве целевой фракции получаемых нанопорошковых гранул, используемых в качестве прекурсора для процесса плазменной сфероидизации, рассматривался диапазон 25-63 мкм.

Экспериментальные исследования процесса сфероидизации нанопорошковых гранул системы W-Ni-Fe выполнены на плазменной установке обработки порошковых материалов ИМЕТ РАН с номинальной мощностью 30 кВт. Процесс сфероидизации осуществляется за счет нагрева и расплавления гранул, вводимых в плазменный поток аргона транспортирующим газом. При охлаждении высокотемпературного газодисперсного потока в объеме реактора с водоохлаждаемыми стенками происходит кристаллизация частиц в шарообразном виде. Получаемые частицы осаждаются в коническом днище и на стенках реактора, частично выносятся на рукавный фильтр и собираются в приемных бункерах целевого продукта.

Физико-химический анализ получаемых сферических микропорошков включал в себя измерение распределения частиц по размерам методами лазерной дифракции и ультразвуковой седиментации, определение морфологии порошка с использованием электронной и оптической микроскопии, анализ содержания примесей углерода и газов (O, N, H), выполнялась статистическая обработка полученных изображений.

Для получения однородных нанопорошковых гранул округлой формы с равномерной внутренней структурой и не имеющих полостей были проведены исследования процесса гранулирования с изменением состава суспензии, а именно дисперсной среды, концентрации дисперсной фазы и связующего компонента и расхода суспензии, подаваемой в распылительную форсунку.

При выполнении исследований плазменной сфероидизации изменялись технологические параметры процесса плазменной сфероидизации: энтальпия плазменной струи, состав и расход плазмообразующего газа, а также конструктивные параметры: способы введения порошкового сырья в плазму.

В результате выполненных экспериментов по грануляции нанопорошка состава ВНЖ-90 на установке распылительной сушки была установлена возможность получения гранул со сферической формой частиц с выходом фракции 25-63 мкм до 75% (рис. 1). Основными факторами процесса грануляции, определяющими выход нужной фракции, являлись максимальный расход суспензии при концентрации дисперсной фазы в диапазоне 40-60 масс.% с минимальным количеством связующего компонента.

Обработка нанопорошковых гранул состава ВНЖ-90 в термической плазме показала возможность получения порошка фракции 20-50 мкм со сферической формой частиц со степенью сфероидизации до 95% (рис. 2) и субмикронной внутренней структурой, характеризуемой средним размером зерна 1,5 мкм (рис. 3). Однако, механизм формирования сферических частиц при определенных режимах плазменной сфероидизации нанопорошковых гранул, имеющих плотность не более 40% от теоретической, наряду с образованием частиц с развитой пористостью, допускает образование полых сферических частиц (рис. 4). Несмотря на это, установлено, что радикальное снижение внутренних полостей было достигнуто при использовании смеси аргона с водородом в качестве плазмообразующего газа при значении энтальпии плазменной струи в диапазоне 1,4-2,7 кВтч/м^3 (рис. 5).

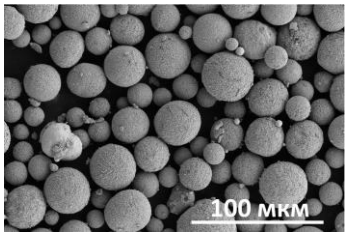


Рис. 1 – Нанопорошковые гранулы, полученные методом распылительной сушки

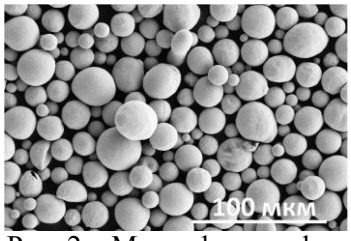


Рис. 2 – Микрофотография порошка после обработки в плазменной струе

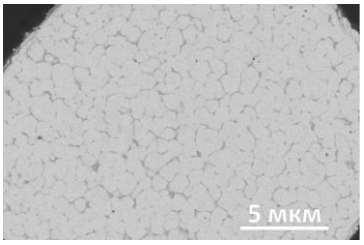


Рис. 3 – Внутренняя структура частицы

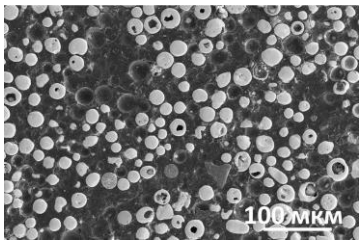


Рис. 4 – Образование внутренней пористости после обработки в плазме

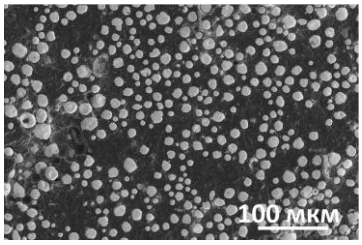


Рис. 5 – Отсутствие пористости после изменения параметров обработки

Автор выражает благодарность научному руководителю к.т.н. Самохину А.В., сотрудникам лаборатории ИМЕТ РАН №16 Фадееву А.А., Синайскому М.А. за помощь в постановке задачи и проведении исследований.

Работа выполнена в рамках бюджетной тематики (Госзадание 075-00947-20-00).

Список литературы

1. Simchi, F. Petzoldt, and H. Pohl, On the Development of Direct Metal Laser Sintering for Rapid Tooling, J. Mater. Process. Technol., 2003, 141(3), p 319–328.
2. Sanaty-Zadeh, A. Comparison between current models for the strength of particulate-reinforced metal matrix nanocomposites with emphasis on consideration of Hall–Petch effect. Mat. Sci. Eng. A, 2012, 531, 112–118.
3. Viswanathan V., Laha T., Balani K., Agarwal A., Seal S.. Challenges and advances in nanocomposite processing techniques. Materials Science and Engineering: R: 2006, 54 (5), 121-285.
4. А.Е. Чесноков, А.В. Смирнов. Формирование структуры частиц при плазменной обработке гранулированного порошка на основе титана. Журнал Сибирского федерального университета. Инжиниринг и технологии, 2019, 12 (2), 203-213.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СМЕШЕНИЯ СЫРЬЯ С ПЛАЗМЕННЫМ ПОТОКОМ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА И ОБРАБОТКИ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ В ТЕРМИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ ПЛАЗМЕ

Завертяев И.Д.

Россия, ИМЕТ РАН, izavertyaev@imet.ac.ru

В настоящее время синтез и обработка порошковых материалов с помощью термической плазмы электрических разрядов является универсальным методом получения наноразмерных и сферических порошковых металлов и неорганических соединений. Диапазон получаемых порошков с помощью плазмохимического синтеза измеряется от 5 до 150 нм, в случае порошков со сферической формой частиц – от 1 до 150 мкм.

Для изготовления металлических деталей методом селективного лазерного сплавления (SLM технология) используются металлические сферические порошки микронного диапазона размеров с гранулометрическим составом от 20 до 60 мкм. Такие порошки должны иметь, преимущественно, сферическую форму частиц, что обеспечивает высокую текучесть и насыпную плотность порошка, необходимых для равномерной подачи и распределения порошка в 3D-принтерах.

Сфероидизация частиц в потоке термической электродуговой плазмы осуществляется следующим образом: порошковый материал, состоящий из частиц неправильной формы микронного размера, вводится в струю плазмы транспортирующим газом. Частицы нагреваются и

плавятся. Капли расплава приобретают сферическую форму за счет сил поверхностного натяжения. В данном процессе необходимо обеспечить одинаковые условия нагрева для всех частиц, вводимых в плазменный поток для достижения максимальной степени их сфероидизации. При этом важно не допускать перегрев частиц до температур, превышающих температуру кипения, поскольку это способствует образованию паров металла с последующим образованием наночастиц, которые являются нежелательной примесью в порошках, используемых в аддитивных технологиях [1].

Нанопорошки металлов и неорганических соединений являются частью технологий создания различных наноструктурных материалов, которые позволяют обеспечить высокие значения механических и эксплуатационных характеристик изделий на их основе в условиях термического, механического, химического воздействия.

Плазмохимический синтез в термической электродуговой плазме является наиболее универсальным методом получения нанопорошков, а также их различных неорганических соединений и композиций в контролируемой газовой атмосфере – инертной, восстановительной и окислительной. Процесс плазмохимического синтеза наночастиц основан на полном испарении исходного сырья, протекании целевых химических реакций в газовой фазе с образованием паров и их последующей конденсации в виде наночастиц. Присутствие в целевом продукте частиц сырья, неиспарившихся в процессе плазменного синтеза, связанно с неэффективностью процесса их смешения с плазменной струёй и может негативно отразиться при дальнейшем использовании продукта в различных технических приложениях [2].

Способ и место ввода обрабатываемого порошка в плазменную струю являются одними из наиболее важных конструктивных особенностей плазменного процесса, определяющих качество и количество получаемого продукта.

Целью проведенных исследований являлась оценка возможности улучшения качества получаемого порошкового продукта и в целом эффективности процессов синтеза нанопорошков и плазменной сфероидизации микронных порошков при изменении условий ввода сырья в плазменный поток.

Для генерации термической плазмы использовался электродуговой плазмотрон постоянного тока с межэлектродными вставками номинальной мощностью 30 кВт. В работе исследовались две конструктивные схемы ввода сырья в плазму: кольцевой ввод в сопло плазмотрона и струйный ввод в плазменную струю. Исследовалось влияние технологических параметров: энтальпии плазменной струи (от 1 до 6 кВтч/м^3), состава плазмообразующего газа (Ar, Ar+H_2, Ar+N_2), расхода транспортирующего газа (Ar от 0,2 до 1,0 м^3/ч), расхода сырья (от 0,3 кг/ч до 11 кг/ч), дисперсности сырья (20…63 мкм и 63…100 мкм). В качестве дисперсного сырья при исследовании процесса плазменной сфероидизации использовались микропорошки: Ni-Al, Ni-Cr, ZrB_2, HfB_2, Ni, Ti, композиционные нанопорошковые микрогранулы систем W-Ni-Fe и W-C-Co. При исследовании процесса плазмохимического синтеза нанопорошков использовались порошки: WO3; смесь оксида вольфрама WO_3 с Ni и Fe, смесь WO_3 с Co. В качестве критерия качества процесса смешения при исследовании процесса плазменной сфероидизации служила оценка степени сфероидизации получаемого порошка и концентрации в нем нанофракции. В процессах получения нанопорошков определялось содержание микронных (неиспарившихся) частиц в получаемом нанопорошковом продукте.

В результаты выполненных работ были определены режимы, позволяющие получать порошковые продукты высокого качества. В процессе плазменной сфероидизации удалось получить продукт со степенью сфероидизации около 98% и содержанием нанофракции менее 3%. В случае плазмохимического синтеза нанопорошков удалось получить нанопорошок с содержанием микронной фракции менее 2%.

Экспериментально установлено, что кольцевой ввод сырья в сопло плазмотрона позволяет увеличить эффективность процесса плазменной обработки за счет формирования осесимметричного газодисперсного потока сырья, вводимого в высокотемпературную зону сопла плазмотрона, что, в свою очередь, способствует эффективному нагреву и увеличению времени пребывания частиц в высокотемпературной зоне. В процессах плазменной сфероидизации использование данной схемы позволило для некоторых порошков увеличить производительность процесса до 5 кг/ч, в сравнении со струйным вводом (до 0,5 кг/ч), без потери качества получаемого продукта. Достигнуто увеличение степени сфероидизации продукта до 98%, в сравнении с порошками, полученными с помощью струйного ввода (90%) при одном и том же режиме работы плазмотрона (рис. 1.).

В случае плазмохимического восстановительного синтеза нанопорошков системы W-Ni-Fe использование кольцевой схемы позволило снизить содержание микронной фракции до 2 масс. %, в сравнении со струйным вводом, при котором в нанопорошковом продукте содержится до 10 масс. % микронной фракции.

Таким образом, выполненные работы позволили разработать конструкцию камеры смешения сырья с плазменным потоком, обеспечивающую высокую эффективность плазменных процессов сфероидизации микронных порошков металлов и плазмохимического синтеза нанопорошков.

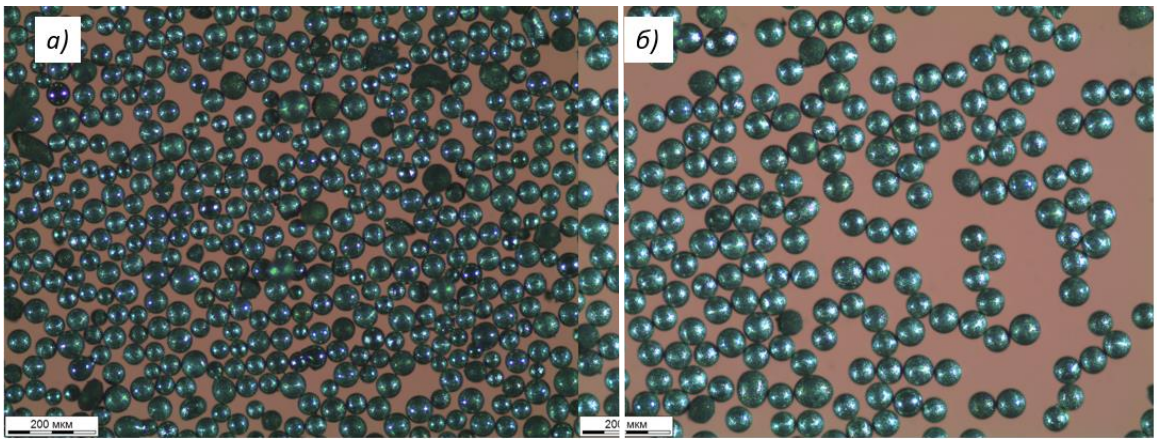


Рис. 1. Микрофотографии порошка марки ВПр36 после плазменной сфероидизации
а) струйный ввод с расходом сырья 0,5 кг/ч (степень сфероидизации 90%); б) кольцевой ввод с расходом сырья 2,5 кг/ч (степень сфероидизации 95%)

Автор выражает благодарность к.т.н. Самохину А.В., сотрудникам лаборатории ИМЕТ РАН №16 Фадееву А.А., Синайскому М.А., Фисунову Д.В., Дорофееву А.А. за помощь и содействие в работе.

Работа выполнена в рамках бюджетной тематики (Госзадание 075-00947-20-00).

Список литературы:

1. Цветков Ю.В., Самохин А.В., Фадеев А.А., Алексеев Н.В., Котляров В.И. Сфероидизация металлических порошков в термической плазме электродугового разряда. Технология легких сплавов. 2016. № 2. С. 19-24.

2. Цветков Ю.В., Панфилов С.А. Низкотемпературная плазма в процессах восстановления. М., Наука, 1980

3. Повышение эффективности плазменного напыления порошковых покрытий Кузьмин В.И., Картаев Е.В., Ващенко С.П., Сергачёв Д.В., Корниенко Е.Е. Вестник Югорского государственного университета. 2014. № 2 (33). С. 7-14.

4.

ПОЛУЧЕНИЕ СФЕРИЧЕСКОГО ПОРОШКА ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ6 МЕТОДОМ ПЛАЗМЕННОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ ПРОВОЛОКИ

Калайда Т.А.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова РАН, Kalayda_tamara@mail.ru

Аддитивные технологии наиболее полно демонстрируют свой потенциал в таких отраслях, как ракетно-космическая, медицина и авиастроение, где требуется применение изделий сложной формы. В данных отраслях есть необходимость использования материалов, обладающих как определенными механическими характеристиками, так и высокой коррозионной стойкостью, жаропрочностью и другими свойствами. Наиболее перспективными сплавами, удовлетворяющими требованиям по набору свойств, являются титановые сплавы. По этой причине актуальным становится разработка технологий, позволяющих получать сферический порошок из титановых сплавов [1-3]. В данной работе метод плазменного диспергирования проволоки был применен для получения сферического порошка сплава ВТ6.

Метод плазменного диспергирования проволоки широко применяется при создании различных функциональных покрытий. Схема установки плазменного диспергирования проволоки

представлена на рисунке 1. На основе данного метода была разработана конструкция установки плазменного диспергирования проволоки, которая состоит из плазматрона, источника питания, систем подачи проволоки и газа, распылительной камеры, сборника порошка, систем вакуумирования, водоохлождения камеры и фильтрации газов. Плазматрон оснащен защитным колпачком, с помощью которого производится подача обжимного газа с целью создания дополнительного диспергирующего воздействия на капли расплава, а также для избегания попадания капель на стенки распылительной камеры.

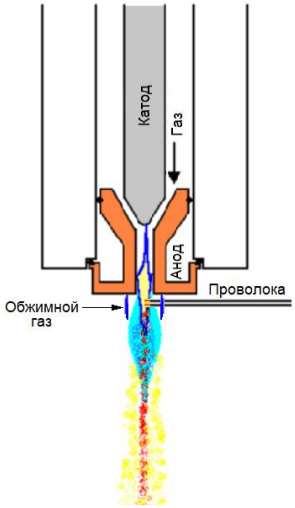
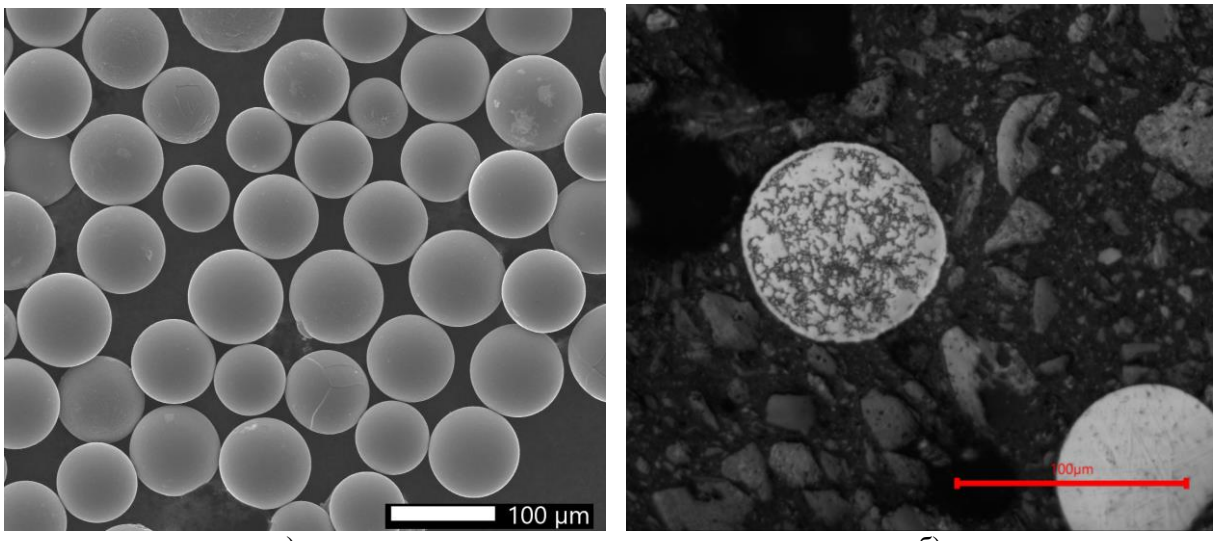


Рис. 1. – Схема установки плазменного диспергирования проволоки.

На установке был получен порошок титанового сплава ВТ6 из проволоки диаметром 1,6 мм. В качестве плазмообразующего и обжимного газов использовался инертный газ аргон высокой чистоты. Инертная среда обеспечивает низкое содержание газообразующих примесей в получаемом порошке. Параметры режима указаны в таблице 1.

Табл. 1. – Параметры режима работы установки

Сила тока, А	Напряжение, В	Скорость подачи плазмо-образующего газа, л/мин	Скорость подачи обжимного газа, л/мин	Скорость подачи проволоки, м/мин
60	98	70	75	5



а) б)

Рис. 2. – а) СЭМ-изображение порошка ВТ6; б) Оптические изображение структуры частиц порошка ВТ6.

Методом сканирующей электронной микроскопии была исследована морфология частиц порошка сплава ВТ6 (рис. 2а). Для изучения внутренней структуры частиц порошка был изготовлен металлографический шлиф с образцами порошка сплава ВТ6, который затем травился раствором

состава: 5%HF, 15%H_2SO_4, 80%H_2O. Изображение внутренней структуры частиц порошка, полученное с помощью оптического микроскопа, представлено на рисунке 2б.

Полученные результаты позволяют заключить, что метод плазменного диспергирования проволоки позволяет получить сферический порошок титанового сплава ВТ6. Частицы порошка не содержат внутренние поры и имеют дендритную структуру, также на поверхности практически отсутствуют сателлиты. Размер частиц не превышает 250 мкм.

Работа выполнена при поддержке Фонда содействия инновациям в рамках программы «УМНИК», договор от 17.12.2019 №14867ГУ/2019.

Автор выражает благодарность за вклад в работу к.ф.-м.н. Кирсанкину А.А. и к.т.н. Иванникову А.Ю.

Список литературы:

1. Chen G. et al. A comparative study of Ti-6Al-4V powders for additive manufacturing by gas atomization, plasma rotating electrode process and plasma atomization //Powder technology. – 2018. – Т. 333. – С. 38-46.
2. Fischer M. et al. Synthesis and characterization of Ti-27.5 Nb alloy made by CLAD® additive manufacturing process for biomedical applications //Materials Science and Engineering: C. – 2017. – Т. 75. – С. 341-348.
3. Avila J. D., Bose S., Bandyopadhyay A. Additive manufacturing of titanium and titanium alloys for biomedical applications //Titanium in Medical and Dental Applications. – Woodhead Publishing, 2018. – С. 325-343.

ПОЛУЧЕНИЕ СФЕРИЧЕСКОГО ПОРОШКА ТИТАНОВОГО СПЛАВА Ti-20Nb-5Ta МЕТОДОМ ПЛАЗМЕННОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ ПРОВОЛОКИ

Кирсанкин А.А.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова РАН, kirsankin@mail.ru

Для удовлетворения современных научно-технических и социальных потребностей общества недостаточно разработать новый материал, необходимо также придать ему определенную форму. В случае медицинских имплантатов особо актуально стоит вопрос их сложной геометрической формы, который может быть решен с помощью использования аддитивных технологий. В качестве основного сырья в аддитивных технологиях применяется сферический порошок. Таким образом, сферический порошок, который планируется применять для изготовления медицинских имплантатов аддитивными методами, должен удовлетворять целому ряду требований. С одной стороны, это биосовместимость, коррозионная стойкость и механические свойства, сравнимые со свойствами замещаемой костной ткани, с другой – гранулометрический состав и показатели текучести и насыпной плотности, удовлетворяющие требованиям определенной аддитивной технологии. В данной работе приводятся результаты эксперимента по получению сферического порошка перспективного биосовместимого титанового сплава Ti-20Nb-5Ta, из которого в дальнейшем планируется изготавливать медицинские имплантаты с помощью аддитивных технологий [1].

Порошок сплава Ti-20Nb-5Ta был получен методом плазменного диспергирования проволоки [2]. Схема установки плазменного диспергирования проволоки представлена на рисунке 1. На основе данного метода была разработана конструкция установки плазменного диспергирования проволоки, которая состоит из плазматрона, источника питания, систем подачи проволоки и газа, распылительной камеры, сборника порошка, систем вакуумирования, водоохлаждения камеры и фильтрации газов. Плазматрон оснащен защитным колпачком, с помощью которого производится подача обжимного газа с целью создания дополнительного диспергирующего воздействия на капли расплава, а также для избегания попадания капель на стенки распылительной камеры. Установка позволяет варьировать параметры процесса распыления: сила тока дуги, скорость подачи плазмообразующего и обжимного газа, скорость подачи проволоки. В работе использовалась проволока диаметром 1 мм. В качестве плазмообразующего и обжимного газов использовался аргон высокой чистоты.

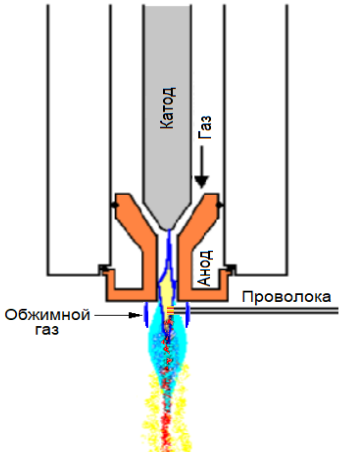


Рис. 1. Схема установки плазменного диспергирования проволоки.

Для изучения морфологии полученного порошка был применен металлографический анализ и сканирующая электронная микроскопия. Металлографический шлиф с частицами порошка сплава Ti-20Nb-5Ta травился раствором состава: 5%HF, 15% H_2SO_4, 80% H_2O. На рисунке 2 представлено изображение частиц порошка и поверхности металлографического шлифа с частицами порошка Ti-20Nb-5Ta, полученное с помощью сканирующего туннельного микроскопа Jeol JSM-IT500.

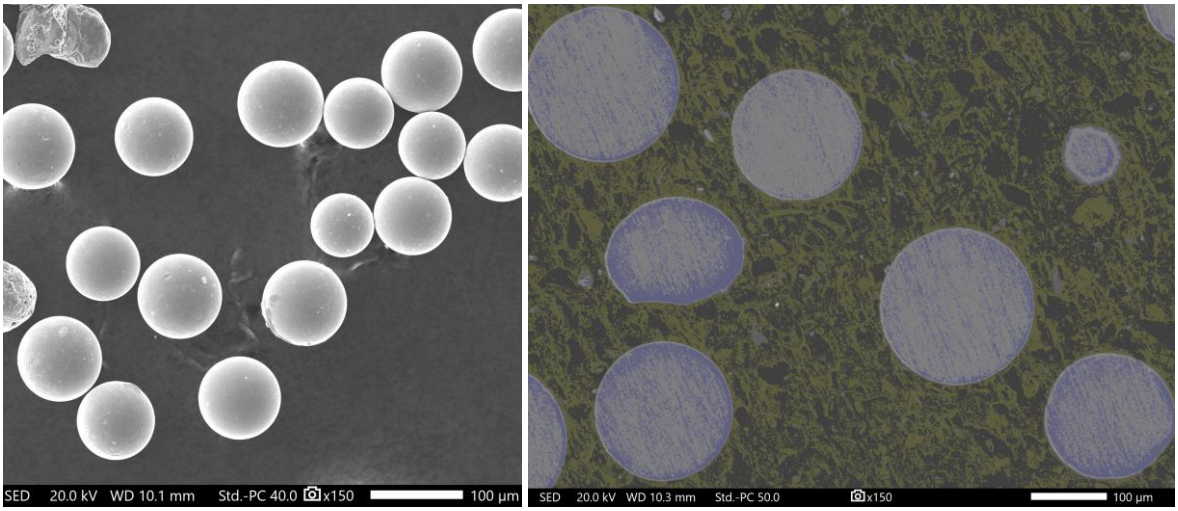


Рис. 2. СЭМ-изображение частиц порошка (слева) и поверхности металлографического шлифа с частицами порошка Ti-20Nb-5Ta (справа).

Частицы порошка имеют сферическую форму и на их поверхности практически отсутствуют дефекты. На отдельных частицах наблюдаются кратеры, возникающие в результате соударения частиц. Большинство частиц порошка (95%) имеют размер менее 250 микрон. В порошке содержится незначительное количество частиц нерегулярной формы, которые по-видимому возникают в начале процесса распыления, когда проволока вводиться в зону плазменной горелки. Анализ внутренней структуры показал, что частицы не имеют внутренних пор и других дефектов.

Полученные результаты позволяют заключить, что метод плазменного диспергирования проволоки позволяет получать сферический порошок титанового сплава Ti-20Nb-5Ta, морфология которого удовлетворяет требованиям большинства аддитивных методов.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (идентификатор Соглашения RFMEFI60419X0242).

Автор выражает благодарность за вклад в работу к.т.н. Иванникову А.Ю. и к.т.н. Севостьянову М.А.

Список литературы:

1. Fischer M. et al. Synthesis and characterization of Ti-27.5 Nb alloy made by CLAD® additive manufacturing process for biomedical applications //Materials Science and Engineering: C. – 2017. – Т. 75. – С. 341-348.

2. A Yu Ivannikov et al 2020 IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 848 012111

ПОЛУЧЕНИЕ ОПТИМАЛЬНОЙ ФОРМЫ ПОРОШКОВ МОЛИБДЕНА ПЛАЗМЕННОЙ СФЕРОИДИЗАЦИЕЙ

Кубанова А.Н.

Россия, ФГБОУ ВО «ТГПУ им. Л.Н. Толстого», kubanovaAN@tsput.ru

Разработка методов получения порошков металлов и сплавов со сферической формой частиц с заданными свойствами и их коммерциализации является одной из важнейших задач развития аддитивного производства [1]. Термическая плазма, генерируемая либо дуговыми разрядами, либо за счет индукционного нагрева, получила за последние годы широкое применение для осуществления целого ряда технологических операций, включающих поверхностное рафинирование порошкового материала. Она является удобным инструментом для получения высокого уровня сферичности порошковых материалов, полученных различными способами [2]. Порошковые материалы для аддитивных технологий должны обладать высоким уровнем сферичности, в виду того, что при сплавлении частиц самой энергетически выгодной формой является система «сфера-сфера» [3]. Не менее важным фактором является стабильная текучесть (сыпучесть) порошкового материала, обеспечивающая постоянство подачи порошка при печати изделий. Для обеспечения данных свойств применяется сфероидизация порошковых материалов в индукционно-связанной плазме либо в дуговой плазме [4].

Применение тугоплавких материалов в процессе сфероидизации является новшеством. Ввиду высокой температуры плавления молибдена проведение технологического процесса сфероидизации возможно лишь при мощности плазмы, близкой к максимально допустимой. Газовый состав плазмы так же оказывает большое влияние на выгорание рабочего порошка, а неверное соотношение газов и вовсе вызывает нестабильность плазменного потока. Особое влияние на чистоту и уровень сфероидизации рабочего порошка оказывают:

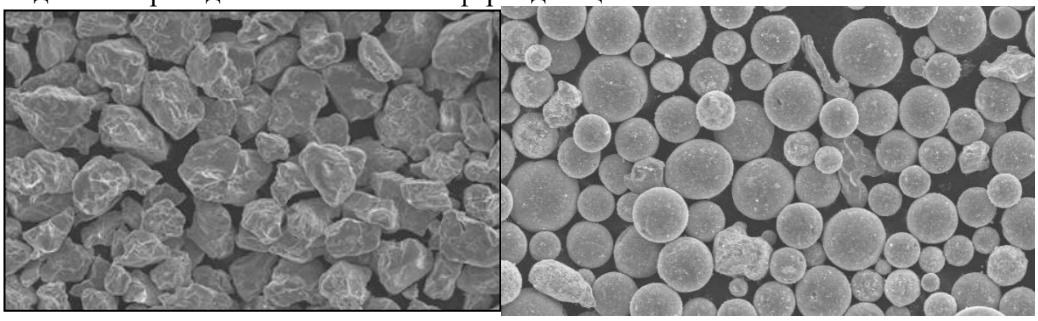
- скорость подачи рабочего порошкового материала;
- выбор области плазмы для подачи рабочего материала;
- диапазон и величина фракционного состава.

В результате многочисленных итераций по подбору оптимального соотношения технологических параметров плазменной сфероидизации порошка молибдена удалось достичь уровня не менее 95% сферических частиц при выходе годного порошка порядка 93% и производительности до 12 кг/час.

Подобранные оптимальные основные технологические параметры плазменной сфероидизации порошка молибдена позволяют достичь:

- текучесть на уровне 9 - 10,4 с по ГОСТ 20899-98 «Порошки металлические. Определение текучести с помощью калиброванной воронки (прибор Холла)»;
- увеличение насыпной плотности на 58 – 63 % по ГОСТ 19440-94 «Порошки металлические. Определение насыпной плотности»;
- увеличение плотности утряски на 30 – 35 % по ГОСТ 25279-93 «Порошки металлические. Определение плотности после утряски».

На рисунке 1 представлены фотографии исходного порошка молибдена в молотом состоянии и его же вид после проведения плазменной сфероидизации.



а) б)

Рис. 1 – Порошок молибдена: а) в исходном молотом состоянии; б) состояние после сфероидизации.

В результате проведенной работы удалось установить оптимальные технологические параметры плазменной сфероидизации молотого порошка молибдена, позволяющие добиться максимальной экономической эффективности при получении сферичного молибдена. После процесса сфероидизации наблюдается большое количество микро- и наночастиц, налипших на основную фракцию полученного порошка и образовавшихся в процессе сфероидизации за счет конденсации паров расплавленных частиц рабочего порошка. В связи с этим, необходимыми пост-процессами для сфероидизированного порошка являются операции ультразвуковой промывки и сушки, что может быть использовано при получении изделий из металлических порошков.

Выражение благодарности. Работа выполнена под руководством научного консультанта, д.т.н., профессора Гвоздева А.Е. в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» при реализации ПНИЭР «Разработка прототипа ИПО на основе высокопроизводительных вычислений для оценки механических характеристик изделий, производимых с использованием аддитивных технологий (методом селективного лазерного спекания) на основе стратегии изготовления» (уникальный идентификатор проекта RFMEFI57717X0271).

Список литературы:

1. Фадеев А.А. Сфероидизация металлических порошков системы W-Ni-Fe в термической плазме электродугового разряда // Материалы XV Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». – Москва, 2018. – С. 311-313.
2. Зленко М.А., Нагайцев М.В., Довбыш В.М. Аддитивные технологии в машиностроении // ГНЦ РФ ФГУП «НАМИ», - 2015. С. – 220.
3. Barakhtin, B. K., Vasilyeva, O. V., Zhukov, A. S., Kuznetsov, P. A. Physico-chemical processes in powder consolidation in the method of selective laser fusion // Proceedings of the VII international conference «Deformation and destruction of materials and nanomaterials».- Moscow, - 2017. - p. 951.
4. Кубанова А.Н., Сергеев А.Н., Добровольский Н.М., Гвоздев А.Е., Медведев П.Н., Малий Д.В. особенности материалов и технологий аддитивного производства изделий // Чебышевский сборник. – 2019. - Т. 20, - вып. 3, - С. 452-476.

МЕТОД ПЛАЗМЕННОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ ПРОВОЛОКИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СФЕРИЧЕСКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ

Кузнецов И.Г.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова РАН, kuznetstone@gmail.com

На сегодняшний день аддитивные технологии являются ключом к упрощению современного производства в различных сферах. Благодаря ряду особенностей этих технологий, стало реальным изготовление деталей, которые сложно, а иногда и невозможно получить традиционными методами машиностроения. Но потребность в качественном сырье, а равно и получение такого сырья – это большая проблема для повсеместного использования аддитивных технологий. Одним из перспективных методов получения сферических порошков является метод плазменного диспергирования проволоки.

На рисунке 1 представлено устройство установки плазменного диспергирования проволоки. Проволока подается с помощью специального питателя, а также предусмотрена возможность регулировки угла подачи проволоки, скорости подачи, а также высоты положения проволоки.

Суть метода плазменного диспергирования проволоки заключается в том, что плазмотрон генерирует плазму (плазмообразующий газ – аргон), которая плавит подаваемую постепенно проволоку. В плазмотроне также предусмотрены каналы для подачи инертного газа – аргона. Аргон в установке служит как для создания охлаждающей защитной атмосферы, так и для придания ускорения частицам расплавленного металла. Капля, срываемая с проволоки потоком горячего газа, за счет сил поверхностного натяжения приобретает сферическую форму, затем охлаждается и кристаллизуется за время полета по камере в охлаждающей защитной атмосфере. Таким образом, регулируя давление газа и угол наклона подачи проволоки, можно изменять размер получаемой частицы.

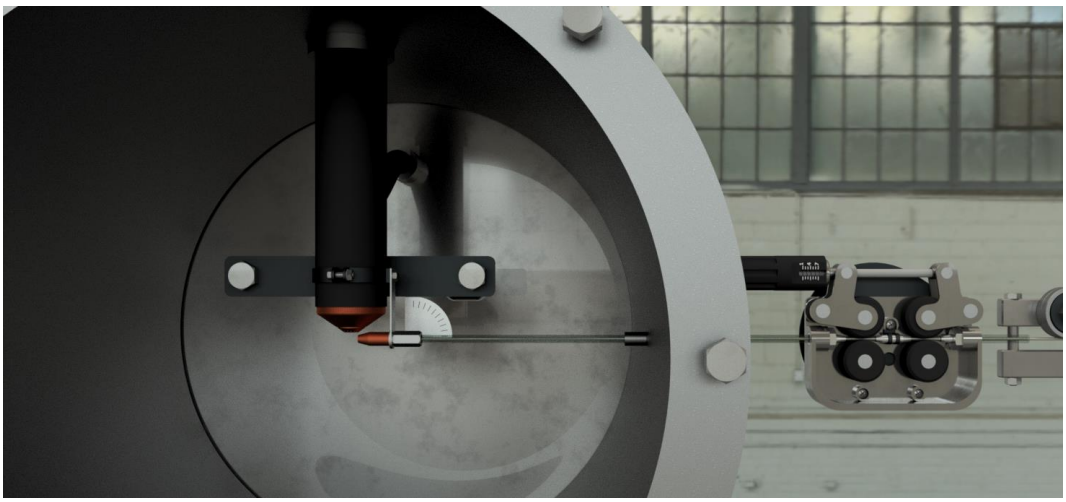


Рис. 1 Устройство распылительной установки

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (идентификатор Соглашения RFMEFI60419X0242).

Автор выражает благодарность за вклад в работу к.т.н. Иванникову А.Ю. и к.ф.-м.н. Кирсанкину А.А.

Список литературы:

1. Fischer M. et al. Synthesis and characterization of Ti-27.5 Nb alloy made by CLAD® additive manufacturing process for biomedical applications //Materials Science and Engineering: C. – 2017. – Т. 75. – С. 341-348.

2. A Yu Ivannikov et al 2020 IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 848 012111

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ОБРАЗЦОВ СПЛАВОВ Ti-10Nb-1Mo и Ti-30Nb-1Mo С ЦЕЛЬЮ НАХОЖДЕНИЯ ТЕМПЕРАТУР РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИОННОГО ОТЖИГА

Михайлова А.

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

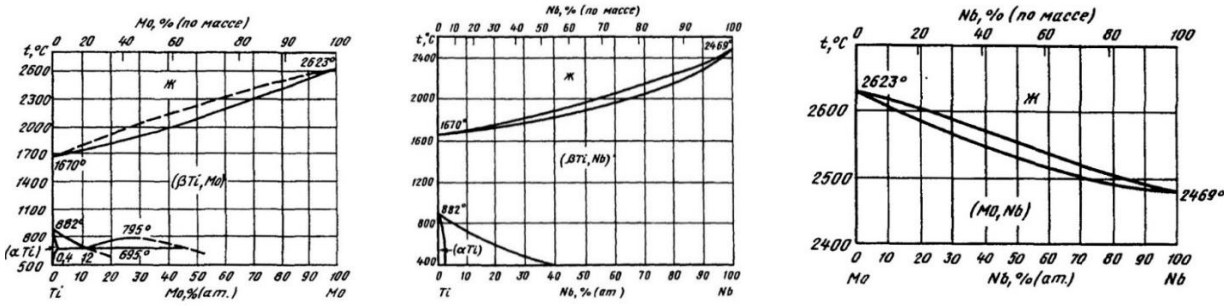
Исследования в области материалов медицинского назначения являются одним из актуальных направлений. На данный момент в области эндопротезирования предпочтительно применяют металлические биоматериалы. Одним из самых актуальных вариантов являются сплавы на основе титана. Путем модифицирования титана различными сочетаниями легирующих элементов учёные добиваются высоких показателей морфофункциональной, иммунологической и биомеханической совместимости.

В данной работе рассматриваются образцы сплавов на основе титана, легированных молибденом и ниобием с целью создания альтернативного биосовместимого материала для последующего создания имплантатов и эксплуатации в хирургии. Выбор в качестве легирующих элементов именно Mo и Nb обусловлен их принадлежностью к группе β-стабилизаторов. Титановые сплавы, легированные данными химическими элементами, имеют повышенную коррозионную стойкость в некоторых агрессивных средах, где обычный титан недостаточно стоек.

Итоговой целью работы является получение порошка из проволоки данного состава. Для этого необходимо достичь такого соотношения пластичности и прочности, которое позволит создание непрерывной проволоки заданной толщины без разрывов, дефектов структуры и достаточно прочную. Данное соотношение напрямую зависит от выбора режима термической обработки.

В соответствии с диаграммами состояния Ti-Mo, Ti-Nb и Nb-Mo (рис. 1 *а,б,в*) был подобран ряд экспериментальных температур для проведения рекристаллизационного отжига. Для исследования режимов термической обработки были выплавлены слитки двух составов Ti-10Nb-1Mo и Ti-30Nb-1Mo, затем разрезаны на пластины толщиной 1мм на электроэрозионном станке. Экспериментальным путём были выбраны несколько режимов термической обработки. Подготовка образцов проводилась на установке Buehler Phoenix 4000 путем последовательного шлифования

после запрессовки на шлифовальном круге P320 (~ 15 мин) и Aka-Alegran-3 с алмазной суспензией 3μm (~ 10 мин). Полировка образцов осуществлялась с помощью полировального вискозного круга (Aka-Napal) с применением алмазной суспензии (0,5 μm) на протяжении 10-15 мин. На первом этапе были сделаны снимки структуры и проведено сравнение микротвёрдости отожженных образцов.



а) *б*) *в*)

Рис. 1 Диаграммы состояния Ti-Mo, Ti-Nb и Nb-Mo.

ПОЛУЧЕНИЕ СФЕРИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ ТИТАНА В ПРОЦЕССЕ ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ В ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЛАЗМЕ ЭЛЕКТРОДУГОВОГО РАЗРЯДА ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ СЫРЬЯ С РАЗНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ ДИСПЕРСНОСТИ

Синайский М.А.

Россия, ИМЕТ РАН, ms18@mail.ru

Введение

Разработка и реализация процесса получения сферических металлических порошков является важной задачей развития аддитивных технологий (АТ), базирующихся на SLS и SLM процессах. Для получения плотных и однородных изделий порошки для АТ должны обладать сферичностью, определенным гранулометрическим составом, высокой химической однородностью, пониженным содержанием газовых примесей.

Обработка порошков с неправильной формой частиц в термической плазме, генерируемой с помощью электродугового плазмотрона, может служить эффективным средством для решения задачи получения порошков металлов со сферической формой частиц. Процесс сфероидизации в термической плазме электрических разрядов позволяет использовать классические коммерческие порошки традиционной порошковой металлургии и значительно улучшает характеристики обрабатываемых порошков для их последующего использования, в том числе в АТ – повышает текучесть и насыпную плотность порошков, уменьшает содержание газовых примесей и пористость. Возможность использования плазменной сфероидизации в качестве дополнительной обработки, не требующей внесения изменений в существующие технологические схемы производства порошков позволяет успешно использовать процесс плазменной сфероидизации в промышленном масштабе.

Целью работы было исследование процесса получения сферических порошков на основе титана при их обработке в термической плазме электродугового разряда с детальным исследованием характеристик исходных порошков неправильной формы различного дисперсного состава и получаемых сферических порошков после обработки в плазме.

Получение сферических порошков в термической плазме электродугового разряда

Экспериментальные исследования сфероидизации порошков на основе титана проводились на установке, состоящей из узлов (рис. 1): 1 - электродуговой плазмотрон; 2 – плазменный реактор; 3 - камера смешения дисперсного сырья с плазменным потоком; 4 - аппарат фильтрации; 5 - сборник порошкового продукта; 6 - дозатор исходного дисперсного сырья; 7 - источник питания плазмотрона; 8 - запорный кран выгрузки продукта.

В качестве исходного сырья в процессах плазменной сфероидизации использовались порошки титана и сплавов на его основе (ВТ6 и ВТ1-0), полученные в результате гидрирования-дегидрирования (HDH) с последующим размолом и классификацией на фракции.

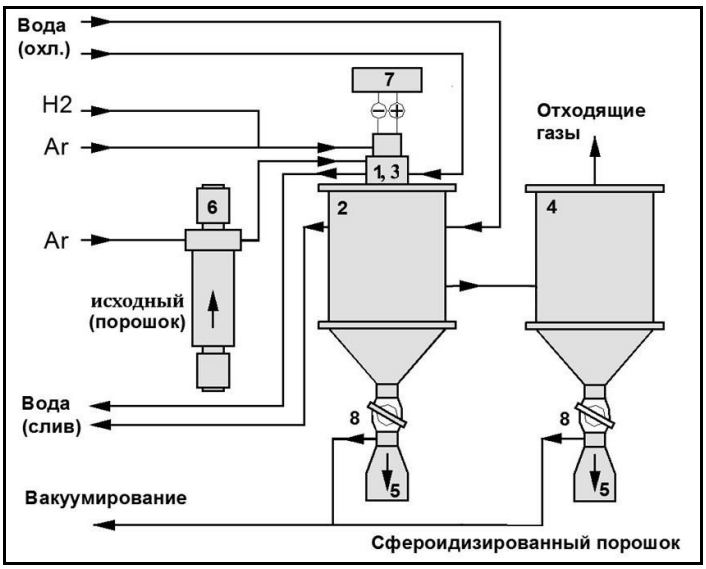


Рис. 1. Схема установки сфероидизации порошков в термической плазме электродугового разряда:

Методы исследования порошков в процессе плазменной сфероидизации

Для изучения процесса плазменной сфероидизации и сравнения исходных порошков с полученными после плазменной обработки - использовался комплекс физико-химических методов анализа, включающий: изучение морфологии и характерного размера частиц порошков с помощью оптической (ОМ, Olympus CX31) и растровой электронной микроскопии (РЭМ, Scios FEI), анализ распределения частиц порошков по размеру на лазерном дифракционном анализаторе дисперсности (Mastersizer 2000M, Malvern), исследование параметров сферичности и дисперсности порошков с помощью статистической обработки изображений частиц с помощью программы ImageScope M, фракционный анализ с использованием седиментационного метода разделения в жидкости после ультразвуковой диспергации, химический анализ на содержание газовых примесей – [O], [N], [H], [C] (Leco TC-600, RHEN-602, CS-600), анализ текучести и насыпной плотности порошков с использованием воронки Холла, измерение пикнометрической плотности на основе метода жидкостной пикнометрии.

Результаты и их обсуждение

В начале работ была проведена аттестация основных физико-химических свойств исходного порошка титана - общее содержание газовых примесей составило 0,33 масс.% ([O] = 0,29%), параметры фракционного состава (D_{10}=32, D_{90}=121, D_{min}=4, D_{max}=180) указали на необходимость дополнительной ситовой классификации порошков – поэтому для последующих работ были получены фракции различного дисперсного состава «+25-50», «+50-70» и «+70-100» мкм.

Установлены зависимости влияния мощности плазмотрона и расхода дисперсного сырья на качество сфероидизации, химический и дисперсный состав полученных сфероидизированных порошков титана трех размерных фракций. Увеличение мощности плазмотрона (с 15 до 30кВт) приводит к увеличению степени сфероидизации (при плавлении частиц), однако также увеличивает количество наночастиц (до 6 масс.% мелкодисперсной фракции, получаемой вследствие испарения исходных частиц), что отрицательно сказывается на других характеристиках сфероидизированного порошка титана (текучесть, насыпная плотность).

На степень сфероидизации также оказывает влияние состав и скорость истечения плазменной струи, параметры ввода обрабатываемого материала в струю плазмы. Наиболее эффективным является использование в качестве плазмообразующего газа Ar-H_2 смеси, которая обеспечивает повышение энтальпии плазмы по сравнению с чистым аргоном.

С увеличением характерного размера исходных частиц происходит уменьшение степени сфероидизации получаемого порошкового продукта. Для трех используемых размерных фракций «+25-50», «+50-70» и «+70-100» мкм, падение максимального значения степени сфероидизации находится на уровне 97 → 86 → 79 % соответственно. При этом средний коэффициент округлости частиц для фракции «+25-50» составляет 1.01, изменяясь в диапазоне значений 1 – 1.4. Наиболее значительные изменения (уменьшение значений) параметров дисперсного состава (D_{10}-D_{50}-D_{90}) для образцов сфероидизированного порошка титана происходит при увеличении мощности плазмотрона.

Дополнительная обработка (ситовая классификация и удаление мелкодисперсной фракции) позволяют улучшить показатели сферичности частиц на 1-7% (за счет удаления частиц неправильной формы) и значительно увеличить текучесть (от значений её отсутствия до 28-32 секунд) и насыпную плотность порошка (с 1,55-2,09 до 2,52-2,60 г/см^3).

Заключение

Результаты исследования процесса сфероидизации в термической плазме электродугового разряда порошков на основе титана с разными характеристиками дисперсности показали возможность получения сферических порошков с содержанием сферических частиц до 97 колл.%, текучестью от 28 секунд, насыпной плотностью до 2,6 г/см^3, содержанием мелкодисперсной фракции (<5-10 мкм) от 0 до 6 масс.%, которые могут успешно использоваться в аддитивных технологиях.

Автор выражает благодарность сотрудникам лаборатории №16 ИМЕТ РАН (Цветкову Ю.В., Самохину А.В, Алексееву Н.В., Фадееву А.А., Фисунову Д.В. и Пахило-Дарьял И.О.) за помощь в постановке и проведении исследований, Алпатову А.В. за помощь в проведении газовых анализов.

Работа выполнена в рамках Госзадания № 075-00947-20-00 на 2020 год.

КЕРАМИЧЕСКИЕ ZrO_2 МАТЕРИАЛЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ СТЕРЕОЛИТОГРАФИИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ВЫСОКОАКТИВНЫХ НАНОПОРОШКОВ С ДОБАВКАМИ, ОБРАЗУЮЩИМИ РАСПЛАВЫ

Смирнов С.В.

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

serega_smirnov92@mail.ru

Проводились комплексные исследования композиционных керамических материалов на основе частично стабилизированного ZrO_2, содержащего комплексные, интенсифицирующие процесс спекания добавки, образующие расплавы и дефекты в кристаллической структуре. Использование данных материалов перспективно в 3D печати методом цифровой обработки светом (Digital Light Processing). Высокоактивные ZrO_2 материалы благодаря низкой температуре начала спекания лучше сохраняют структуру в процессе пиролиза органического составляющего. Процесс спекания с использованием таких добавок идет по жидкофазному механизму, способствует существенному снижению температуры спекания, и как следствие, препятствует собирательной рекристаллизации, что в итоге ведет к формированию мелкокристаллических или нанокристаллических материалов высокой прочности. Достичь плотного мелкокристаллического состояния при сохранении исходного фазового состава, без использования добавок, возможно только при использовании горячего или изостатического прессования, или электроискрового спекания. Однако эти методы требуют применения дорогостоящего специального оборудования и позволяют получать изделия только простой формы в отличии от DLP технологии 3D печати, которая позволяет печатать порошком модели сложной геометрии с разрешением от 10 мкм [1].

В работе проводились комплексные исследования по созданию прочных материалов за счет достижения нанодисперсных структур, формирование которых является следствием использования нанодисперсных порошковых материалов и добавок, образующих низкотемпературные расплавы в диапазоне 1070 – 1440 °С. Это позволило снизить температуру спекания на 300 – 400 °С и сформировать нанодисперсные высокопрочные материалы. Для решения поставленных задач было изучено влияние добавок (Y_2O_3, Na_2SiO_3, $LiNbO_3$, $NaNbO_3$, Nb_2O_5, Fe_2O_3, NiO) на фазовый состав, микроструктуру и механические свойства материалов. Снижение температуры спекания позволило упростить технологический процесс получения материалов (снижение энергозатрат, использование доступного отечественного термического оборудования). Полученные материалы могут проявить себя и в качестве нерезорбируемых пористых высокопрочных материалов, формирующих каркас, в пределах порового пространства которого происходит образование костной ткани. Такие материалы могут иметь ряд преимуществ перед биорезорбируемыми пористыми материалами из фосфатов кальция, поскольку будут обеспечивать механическую прочность биоинженерной конструкции непосредственно после имплантирования, причем прочность этой конструкции будет возрастать во времени за счет образования новой костной ткани. Данный подход мало исследован. Оптимальным материалом для его реализации могла бы служить керамика на основе частично-стабилизированного диоксида циркония с пониженной температурой спекания.

Таким образом, одним из методов получения изделий заданной формы может быть метод 3D печати при помощи стереолитографии, где низкотемпературная керамика решает проблему, связанную с удалением органического связующего, содержащегося в большом количестве в композите керамика-полимер после 3D печати. В результате данная керамика может быть использована в 3D печати для создания новых керамических материалов для реконструктивной хирургии и регенеративной медицины.

Технологический процесс и исследования композиционных материалов керамика-полимер выполнены при финансовой поддержке гранта РФФИ 18-29-11053 мк. Исследование и спекание нанодисперсных порошков ZrO_2 было выполнено при финансовой поддержке стипендии Президента СП-3724.2018.4.

Выражение благодарности:

Всем сотрудникам лаб. №20 композиционных керамических материалов.

Список источников:

1. Zheng X., Lee H. Weisgraber T.H., Shusteff M., DeOtte J., Duoss E.B., Kuntz J.D., Biener M.M., Ge Q., Jackson J.A., Ultralight, ultrastiff mechanical metamaterials //Science. – 2014. – Т. 344. – №. 6190. – С. 1373- 1377.

МАГНИТНЫЕ ГИСТЕРЕЗИСНЫЕ СВОЙСТВА ПОРОШКОВОГО МАГНИТОТВЕРДОГО СПЛАВА Fe-30Cr-16Co, СПЕЧЕННОГО ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРНЫХ РЕЖИМАХ

Устюхин А.С.

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

При производстве магнитотвердых сплавов системы Fe-Cr-Co методами порошковой металлургии применяют высокотемпературные режимы спекания прессовок (с температурой около 1400 °C) [1-3], что требует больших энергозатрат и повышает износ технологического оборудования. Fe-Cr-Co сплавы с наибольшими значениями коэрцитивной силы содержат в себе значительное количество кобальта (более 20 вес. %). Однако кобальт является γ-образующим элементом в системах на основе железа и его высокое содержание в сплаве увеличивает вероятность выделения нежелательных немагнитных фаз. Кроме того, согласно диаграммам состояния увеличение доли кобальта повышает также минимальный порог спекания, при котором в системе формируется однофазная структура, поэтому наиболее перспективными с точки зрения порошковой металлургии сплавами системы Fe-Cr-Co являются сплавы с низким содержанием кобальта.

Недавние исследования порошковых Fe-Cr-Co сплавов [4-5] показали, что сплавы с низким и средним содержанием кобальта (от 8 до 16 вес. %) при высоком содержании хрома в сплаве (порядка 30 вес. %) хорошо спекаются даже при относительно низких температурах. В данной работе был исследован порошковый сплав Fe-30Cr-16Co при различных температурных режимах спекания. Этот сплав потенциально может быть одним из наиболее эффективных порошковых Fe-Cr-Co сплавов как с точки зрения универсальности режимов спекания, так и для получения высоких значений коэрцитивной силы.

Сырые прессовки имели относительную плотность ~ 80%. Спекание проводили в температурном интервале 1100 - 1400 °C. Плотность образцов сплава Fe-30Cr-16Co ожидаемо возрастала с повышением температуры спекания от 1100 до 1250 °C с 94 до 98%, что является высоким показателем для данных температурных режимов. Дальнейшее повышение температуры спекания до 1400 °C не оказывает существенного влияния на плотность, максимальные значения которой составили порядка 98,5%.

Была проведена термообработка образцов сплавов Fe-30Cr-16Co по нескольким режимам и измерены магнитные свойства. Магнитное поле в ходе ТМО было приложено вдоль оси легкого намагничивания, совпадающей с осью цилиндрического образца. Результаты измерения магнитных свойств спеченных образцов представлены в таблице 1.

Из анализа этих результатов следует, что магнитные свойства порошкового сплава Fe-30Cr-16Co при всех режимах спекания, в том числе и при пониженной температуре, находятся на высоком уровне, сопоставимом с характеристиками аналогов, получаемых по литой технологии. Этот факт может положительно сказаться на перспективах использования порошковой металлургии в качестве метода получения сплавов системы Fe-Cr-Co. Однако нужно отметить, что, например, на

некоторых образцах сплава, спеченного при температуре 1400 °С были получены невысокие значения максимального энергетического произведения около 26 кДж/м^3, несмотря на высокие показатели B_r – 1,2 Тл и H_c – 53 кА/м. Петля гистерезиса для таких образцов имела низкий коэффициент прямоугольности, что подчеркивает важность контроля стехиометрии состава на стадии спекания и температурных режимов ТМО.

Табл. 1. – Магнитные гистерезисные свойства образцов порошкового сплава Fe-30Cr-16Co, полученных при различных температурах спекания

Сплав	Температура спекания,°С	B_r, Тл	H_c, кА/м	$(BH)_{max}$, кДж/м^3
Fe-30Cr-16Co	1100	1,07 – 1,19	48,1 – 48,6	30,3 – 32,6
Fe-30Cr-16Co	1250	1,11 – 1,21	51,3 – 51,8	31,8 – 33,3
Fe-30Cr-16Co	1350	1,16 – 1,23	53,0 – 54,4	35,3 – 37,6
Fe-30Cr-16Co	1400	1,12 – 1,21	53,1 – 54,7	26,2 – 35,7

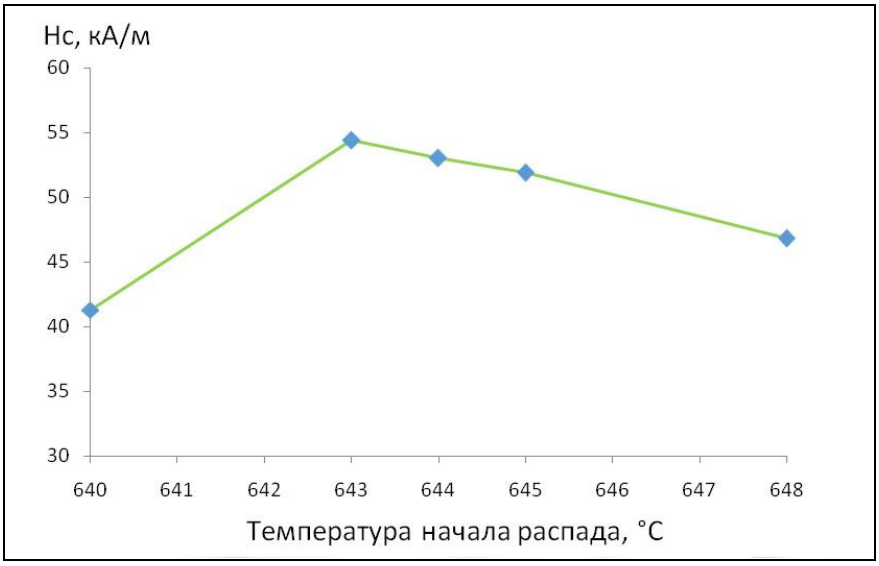


Рис. 1. – Значения коэрцитивной силы порошкового сплава Fe-30Cr-16Co при различных температурах начала спинодального распада. Температура спекания – 1350 °С

Исследования зависимости магнитных свойств от температуры начала спинодального распада (рис. 1) показывают высокую чувствительность данного сплава к выбранным параметрам ТМО. Значения магнитных свойств могут отличаться на 15-25% при изменении температуры начала распада в пределах 3-5 °С.

Автор выражает благодарность проф. Алымову М.И., Зеленскому В.А., Анкудинову А.Б., Миляеву И.М. за помощь в организации и проведении работы.

Работа была выполнена при поддержке гранта РФФИ 18-03-00666-а «Исследование процессов низкотемпературного спекания при синтезе порошковых магнитотвердых сплавов системы Fe-Cr-Co».

Список литературы

1. Green M. L., Sherwood R. C., Wong C. C. // J. Appl. Phys. 1982. – Vol. 53, №.3. – p. 2398-2400
2. Shatsov A.A. // Metal Science and Heat Treatment. – 2004. – Vol. 46. – p. 152–155
3. Алымов М.И., Анкудинов А.Б., Зеленский В.А., Миляев И.М., Юсупов В.С., Устюхин А.С. // Физика и химия обработки материалов. 2011. – № 3. – с. 34-38.
4. Ustyukhin A.S., Ankudinov A. B., Zelenskii V. A., Milyaev I. M., Ashmarin A. A., Alymov M. I. // Doklady Physical Chemistry. – 2018. – Vol. 482, part 2. – P.140-144.

5. Ustyukhin A. S., Zelensky V. A., Milyaev I. M, Ankudinov A. B. and Shustov V. S. // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2020. – Vol. 848. – 012094.

СЕКЦИЯ 6 «Физико-химические основы синтеза и обработки перспективных неорганических материалов, в том числе наноматериалов»

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ПОЛИВИНИЛБУТИРАЛЯ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОРЕНИЯ ГРАНУЛИРОВАННОЙ СМЕСИ (Ti+C) + xNi

Абзалов Н.И.

РФ, Черноголовка, Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г.Мержанова РАН, abzalov396@mail.ru

Композиционные материалы на основе карбида титана широко применяются в промышленности: от абразивов и защитных покрытий до конструкционных трибологических сплавов. Для увеличения их пластичности в исходную шихту вводится металлическая связка, например, никель. СВ синтез из гранулированных исходных смесей имеет ряд преимуществ над порошковыми составами. При синтезе из порошковой смеси, содержащей металлическую связку, получается твердый спек, размол которого до порошкообразного состояния требует значительных энергозатрат и приводит к загрязнению получаемого продукта веществом мелющих тел. При использовании же гранулированного состава, исключается образование прочного спёка, гранулы сохраняют свои размеры, и их измельчение менее трудозатратно.

Для грануляции составов в исходную порошковую смесь вводится органическая связка (раствор поливинилбутираля в этиловом спирте). Температура разложения ПВБ (~200 °C) во много раз меньше температуры горения СВС составов, использованных в работе (>2000°C). Однако, экспериментально влияние количества органической связки в исходной смеси как на процесс горения, так и на фазовый состав продуктов синтеза не изучено. Поэтому в данной работе было исследовано влияние содержания органической связки на закономерности горения гранулированной смеси (Ti + C) + *x*Ni (содержание Ni составляло 0, 5,10, 15 % и 20% от массы всей смеси) в условиях спутной фильтрации примесных газов и продуктов разложения связки.

В данной работе для гранулирования использовались 4% и 10% спиртовые растворы ПВБ. Массовое содержание ПВБ в гранулах рассчитывалось из соотношения масс порошковой смеси и р-ра ПВБ при гранулировании. Использование при гранулировании раствора с различной массовой концентрацией ПВБ (4% и 10%) позволяло получать гранулированные смеси с содержанием ПВБ около 1% (мас.) и около 2% (мас.) в сухом веществе, соответственно.

Ввиду низкой температуры разложения связки, и её невысокого содержания в гранулах (<2,5% масс.) предполагалось, что повышение содержания ПВБ с ~1% до 2% существенного влияния на процессы горения не окажет. Однако, эксперименты показали, что даже такое незначительное увеличение содержания ПВБ в гранулах (на 1-1,5%) приводит к скачкообразному увеличению скорости горения (табл. 1). В рамках кондуктивной модели (ТФГ), согласно которой распространение фронта происходит за счет последовательного зажигания гранул друг от друга, а разложение ПВБ происходит в зоне прогрева волны горения, нельзя объяснить такой рост скорости горения. Полученные экспериментальные результаты дают основание предположить, что при повышении содержания ПВБ в смесях Ti+C, (Ti+C) +10, 15% Ni кондуктивный режим, предполагающий полный прогрев смеси в волне горения сменяется конвективным. В этом режиме поток газа поджигает с поверхности гранулы рис.1, обеспечивая высокую скорость горения (волны воспламенения), которая значительно превышает теоретические оценки по теории фильтрационного горения [1]. Ранее в работе [2] был установлен факт существования конвективного режима горения для смесей Ti + xC ($0{,}5 \leq x \leq 1$) в потоке азота. В рамках конвективного режима возможно попадание исходного ПВБ за фронт воспламенения, где он разлагается на газообразные продукты за счет экзотермической реакции взаимодействия титана с углеродом. Продукты разложения, фильтруясь через несгоревшую часть засыпки, обеспечивают реализацию конвективного режима. Отсутствие перехода в конвективный режим смеси (Ti+C) + 20%Ni (содержащей 2% мас. ПВБ) может быть объяснено понижением температуры горения,

которое приводит к снижению температуры фильтрующихся газов и, соответственно, невозможности реализации конвективного режима [3].

Были определены области реализации кондуктивного и конвективного режимов горения гранулированных смесей (Ti+C)+xNi при варьировании содержания никеля и ПВБ. Установлен фазовый состав продуктов синтеза. Показано, что продукты горения состоят из двух фаз: карбида титана и никеля. Определена прибавка скорости горения гранулированных смесей за счет продуктов разложения ПВБ при варьировании содержания никеля и ПВБ в смеси. Проведено сравнение результатов расчетов по теории фильтрационного горения с данными экспериментальных исследований. Предложен экспериментально расчетный метод определения параметрической области реализации конвективного режима горения, что позволило дать способ определения состава шихты для устойчивого и безопасного получения карбидов с металлической связкой из гранулированной шихты при масштабировании процесса.

Табл. 1. – Скорости горения гранулированных смесей при различном содержании органической связки в растворе

Состав смеси	Скорость горения, мм/с	
	4% р-р ПВБ	10% р-р ПВБ
Ti+C	130	155
(Ti+C) – 5%Ni	95	-
(Ti+C) – 10%Ni	63	145
(Ti+C) – 15%Ni	62	87
(Ti+C) – 20%Ni	43	60

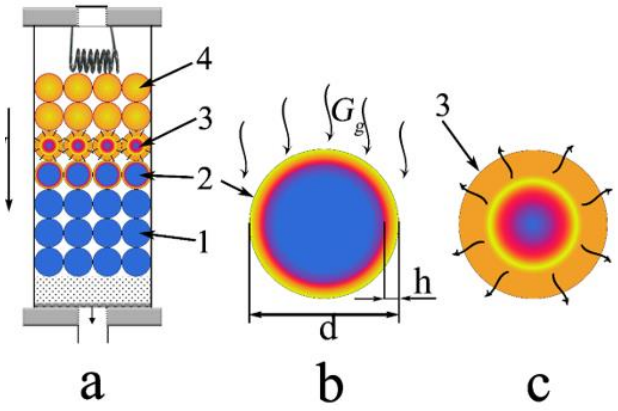


Рис.1 – Схематичное представление осевого сечения образца в процессе горения в конвективном режиме (a); разреза гранулы на стадии воспламенения (b); и горения (c): 1 – исходные гранулы; 2 – гранулы во фронте воспламенения; 3 – горящие гранулы; 4 – сгоревшие гранулы. Стрелками показано направления движения ПР ПВБ (h – толщина прогретого слоя).

Автор выражает благодарность Б.С. Сеплярскому, Р.А. Кочеткову и Т.Г. Лисиной за активное участие в проведенных исследованиях и обсуждении полученных результатов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90114 Аспиранты «Исследование получения композиционных порошков на основе карбида титана с металлической связкой в режиме горения из гранулированной шихты».

Список литературы:

1. Алдушин А.П., Мержанов А.Г. Распространение тепловых волн в гетерогенных средах. Новосибирск: Наука, 1988. С. 9.

2. Б.С. Сеплярский, Р.А. Кочетков. Исследование закономерностей горения порошковых и гранулированных составов Ti+xC (x>0.5) в спутном потоке газа // Химическая физика. – 2017. – Т.36. – № 9. – С.23-31 DOI: 10.7868/S0207401X17090126

3. Б. С. Сеплярский, Р. А. Кочетков, Т. Г. Лисина. Экспериментально-теоретический метод расчета условий реализации конвективного режима горения // Химическая физика. – 2019. – Т.38. – № 3. – С.24-29 DOI: 10.1134/S0207401X19030063

ПЛАЗМЕННАЯ СФЕРОИДИЗАЦИЯ НАНОПОРОШКОВЫХ ГРАНУЛ СИСТЕМЫ W-C-Co

Асташов А.Г.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, aastashov@imet.ac.ru

В настоящее время в сфере аддитивных технологий проводятся активные исследования и разработки по использованию металломатричных нанокомпозитов, применение которых позволяет значительно повысить функциональные и эксплуатационные характеристики изделий на их основе. Нанокомпозитные материалы имеют обширные перспективы применения в различных отраслях промышленного производства. В настоящее время значительный интерес со стороны аддитивных технологий проявляется к твердосплавным композитам на основе карбида вольфрама для изготовления инструмента и износостойких изделий различного назначения. Естественно, что ни один из процессов аддитивных технологий не может быть успешно разработан и реализован при отсутствии необходимых порошковых материалов, в связи с чем разработка эффективных методов получения порошков металлов, сплавов и композитов с заданными свойствами и их реализация является одной из важнейших задач развития аддитивных технологий.

Сферические порошки металломатричных нанокомпозитов в настоящее время на мировом рынке отсутствуют, и разработка технологий их получения является одной из важных задач развития аддитивных технологий.

Главной задачей проведённой работы является создание научных основ технологии получения сферических порошков твердосплавных металломатричных нанокомпозитов системы W-C-Co с наноразмерной карбидной фазой.

Для получения однородных нанопорошковых гранул округлой формы с равномерной внутренней структурой и не имеющих полостей были проведены исследования процесса гранулирования с изменением состава суспензии, а именно дисперсной среды, концентрации дисперсной фазы и связующего компонента и расхода суспензии, подаваемой в распылительную форсунку.

В проведенных лабораторных экспериментальных исследованиях по получению нанопорошковых гранул системы W-C-Co на установке Buchi Mini Spray Dryer B-290 (Швейцария) использовался метод распылительной сушки суспензий на основе наночастиц с последующей ситовой классификацией. В качестве целевой фракции получаемых нанопорошковых гранул, используемых в качестве прекурсора для процесса плазменной сфероидизации, рассматривался диапазон 25-63 мкм. В результате проведнных экспериментальных работ по грануляции нанопорошковых композитов системы W-C-Co получены плотные гранулы в форме сдавленных сфер с преимущественным размером от 20 до 70 мкм (рис. 1).

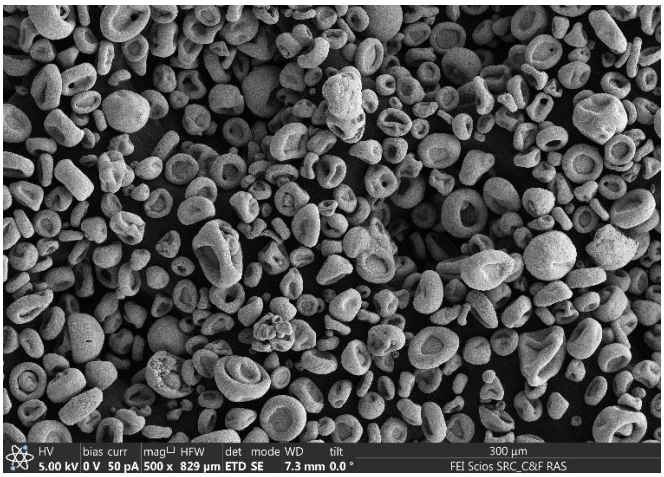


Рис. 1 — Микрофотография нанопорошковых гранул.

Основной целью плазменной сфероидизации композитных нанопорошковых микрогранул системы W-C-Co на установке плазменной сфероидизации порошковых материалов ИМЕТ РАН являлось радикальное изменение их морфологии, направленное на получение плотных частиц преимущественно сферической формы. Процесс сфероидизации основан 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 результате проведённых экспериментальных исследований процесса плазменной сфероидизации композитных нанопорошковых микрогранул системы W-C-Co в термической плазме электродугового разряда показана возможность получения плотных, беспористых частиц со степенью сфероидизации более 95% (рис. 2).

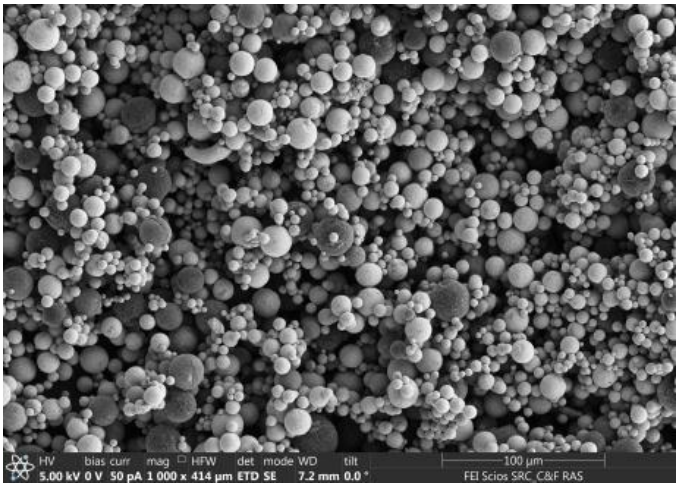


Рис. 2 — Микрофотография обработанного порошка системы W-C-Co.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-00275).

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА, МОРФОЛОГИИ И РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ПОРОШКА НА ОСНОВЕ ГРАФЕНА И ZrO_2

Афзал А.М.

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

Использование наноструктурированных порошков на основе графена и ZrO_2 позволяет получать материалы с высокой плотностью и электропроводностью, что необходимо для создания малоразмерных высокоскоростных электронных устройств со множеством функций и в то же время с низким энергопотреблением. Такие гибридные порошки также являются перспективными исходными для создания новых видов керамики с улучшенными физико-химическими свойствами.

В ИМЕТ РАН разработан способ получения гибридных наноструктур на основе бескислородного графена и оксидов металлов с размером кристаллитов от 3 нм. Отличительной особенностью метода является комбинирование золь-гель синтеза и ультразвукового отшелушивания графеновых листов с поверхности синтетического графита в органо-неорганической среде, что позволяет получать бескислородный графен и сохранять его уникальные электронные свойства в дальнейшем в составе композита. В этом способе золь→гель переход и последующая кристаллизация ZrO_2 происходят на графеновых листах в трехфазном коллоиде. Метод обеспечивает равномерное распределение компонентов в композитных наноструктурированных порошках, где практически каждый кристаллит оксида металла оказывается обернутым графеновым листом. В результате формируются слоистые композитные частицы, в которых присутствуют кристаллиты ZrO_2 с размерами, не превышающими 10 нм, и графеновые листы толщиной в несколько нанометров.

Проведено сравнительное исследование фазовых и морфологических особенностей синтезированного гибридного порошка и чистого ZrO_2, полученного из того же золя, что и композит. Показано, что в чистом нанопорошке и композите дисперсность, фазовый состав и параметры решетки ZrO_2 различны [1]. По-видимому, графеновые листы оказывают существенное влияние на кристаллизацию ZrO_2, несмотря на то, что содержание графена в композите, по данным элементного анализа, не превышает 1 мас.%. Структурные и фазовые различия порошков приводят к различию в их плотности и сжимаемости. Сравнение модуля сжимаемости, предельного значения деформации и коэффициента сжимаемости показывает, что сжимаемость композита затруднена по сравнению со сжимаемостью чистого порошка ZrO_2 из-за низкой эластичности графеновых листов.

Она проявляется на первой и второй стадиях прессования, т.е. в области упругопластической деформации, когда происходит оптимизация распределения частиц в объеме образца, а затем уплотнение за счет аккомодации и деформация частиц порошка.

В результате установлено, что введение даже менее 1 мас.% бескислородного графена в реакционную смесь на стадии гелеобразования существенно влияет на фазовый состав, морфологию и реологические свойства композита. При этом снижение коэффициента сжимаемости почти в два раза благодаря упругости включенных графеновых листов открывает возможности для разработки новых материалов с улучшенными противоударными свойствами.

Исследование выполнено в соответствии с Госзаданием 075-00947-20-00 при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-03-00554_а.

Автор выражает благодарность научному руководителю к.х.н. Трусовой Е.А. и к.т.н. Титову Д.Д. за проведение реологических испытаний.

Список литературы:

1. Trusova E.A., Titov D.D., Kirichenko A.N., Shelekhov E.V., Trutnev N.S., Afzal A.M., Perezhogin I.A. The phase composition, morphology and compressibility of graphene-zirconia composite nanostructured powder // Nanoscale Advances, Royal Society of Chemistry. – 2020. – №. 2. – P. 182-189. DOI: 10.1039/c9na00624a.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В РЕАКЦИОННОМ ТИГЛЕ В ПРИСУТСТВИИ ВНЕШНЕГО ДАВЛЕНИЯ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ТОКОВ ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ

Бочканов Ф.Ю.

Россия, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», bochkanov_fy@mail.ru

Современные методы синтеза под сверхвысоким давлением весьма дороги и требовательны к оператору эксперимента, а количество получаемого материала зачастую крайне мало. В свою очередь, электрический ток оказывает схожее воздействие на процесс фазообразования и скорость диффузии как при приложении внешнего давления. Целью данной работы стало проведение сравнительного анализа приложение внешнего давления и электрического тока на процессы фазообразования в диффузионной зоне реакционного тигля. Так же в данной работе проведено исследование физикохимии процессов, протекающих в двухкомпонентной системе Fe – Sn при электротермической обработке реакционных тиглей.

Установлено влияние электрического тока на контролируемые диффузией фазовые превращения в диффузионной зоне реакционного тигля. Пропускание электрического тока приводит к изменению равновесного химического потенциала системы, изменяя растворимость компонентов, а также позволяет получать метастабильные фазы. Экспериментально установлены особенности фазообразования в диффузионной зоне реакционного тигля при приложении постоянного и переменного электрических токов. Приложение постоянного электрического тока во время электротермической обработки при 800 ºС приводит к образованию в реакционном тигле фазы Fe_3Sn_2 с гексагональной кристаллической структурой, характерной для фазы Fe_5Sn_3. Электротермическая обработка в присутствии переменного тока приводит одновременно к образованию интерметаллических соединений Fe_3Sn_2 и Fe_3Sn с равновесной кристаллической структурой и к образованию метастабильной фазы Fe_3Sn_2 с кубической кристаллической структурой.

В среде COMSOL Multiphysics проведено моделирование воздействия электрического тока и внешнего давления на диффузию компонент изучаемой системы во время термической обработки при 800 ºС. Получена математическая корреляция между значениями плотности электрического тока и внешнего давления, которое необходимо приложить к системе для достижения одинаковых значений скорости диффузии и растворимости компонент.

В результате выполнения работы был проведен сравнительный анализ между воздействием на реакционную систему электрического тока и сверхвысокого давления. Показано, что электротермическая обработка может заменить эксперименты под сверхвысоким давлением. В будущем планируется провести первопринципные расчеты условий стабилизации синтезированных во время электротермической обработки реакционного тигля Fe-Sn метастабильных фаз.

Автор выражает благодарность кандидату физико-математических наук Д.Ю. Карпенкову за научное руководство ходом работ.

СИНТЕЗ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ПСЕВДОБИНАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ $(Sm_{1-x}Ho_x)_2Fe_{17}$ (x = 0.2; 0.4) И ГИДРИДОВ, НИТРИДОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Веселова С.В.

Россия, Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, sv_veselova@mail.ru

Постоянные магниты находят широкое применение в различных отраслях науки и техники. Для изготовления мощных магнитов со значительными гистерезисными свойствами используют магнитотвердые материалы на основе интерметаллических соединений (ИМС) 4*f*-редкоземельных элементов с переходными металлами группы железа. Ранее сообщалось о влиянии эффекта внедрения легких атомов (H, C, N) в кристаллическую решетку таких исходных соединений, как $Nd_2Fe_{14}B$, Sm_2Fe_{17} на функциональные характеристики этих материалов. В этом случае наблюдалась кардинальная модификация внутренних магнитных свойств R_2Fe_{17} [1,2]. Нитрид $Sm_2Fe_{17}N_y$ ($y \leq 3$) демонстрирует одноосный тип магнитокристаллической анизотропии во всей области температур магнитного упорядочения, обладая при этом даже большими значениями поля магнитной анизотропии и намагниченности, чем $Nd_2Fe_{14}B$, а также лучшей стойкостью к окислению на воздухе и термической стабильностью. В наши дни на их основе открывается возможность разработки высококоэрцитивных магнитов нового поколения. Для соединений Sm_2Fe_{17}(H, N) также выполнено достаточно большое количество работ как для замещений в подрешетке Fe, в том числе и для соединений с немагнитными РЗМ, так и в подрешетке РЗМ (как легкими, так и тяжелыми редкоземельными элементами) [3-5]. Несмотря на это, в литературе полностью отсутствует информация о соединениях $(Sm,Ho)_2Fe_{17}$, а также о гидридах и нитридах на их основе.

Данная работа направлена на (1) комплексное изучение влияния частичного замещения атомов самария атомами гольмия и легких атомов внедрения (водород, азот) на структуру и магнитные гистерезисные свойства ИМС Sm_2Fe_{17}, а также (2) исследование влияния режимов измельчения порошков Sm-Ho-Fe-N (высокоэнергетический шаровой помол от 15 до 60 минут) на их структуру и магнитные свойства.

Сплавы $(Sm_{1-x}Ho_x)_2Fe_{17}$, где x = 0.2 и 0.4 (1.1 и 4.2 ат. %) были приготовлены методом индукционной плавки из исходных металлов высокой чистоты (Sm, Ho - 99.5 %, Fe - 99.9 %) в атмосфере аргона. Полученные сплавы подвергались гомогенизирующему отжигу при температуре 1273 К в течение 8 суток в вакууме. Микроструктуру и химический состав фаз до и после гомогенизации исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа «LEO EVO 50 XVP» (СЭМ), оборудованного приставкой для рентгеновского энергодисперсионного (ЭДС) анализа, в режиме вторичных электронов. Аттестацию образцов осуществляли с использованием метода РФА на дифрактометре ДРОН-4-07 (CoKα-излучение) при комнатной температуре. Параметры элементарной ячейки определены методом полнопрофильного анализа Ритвельда с помощью программы RIETAN-2000. Синтез нитридов проводили абсорбцией азота образцом (измельченный порошок сплава диаметром менее 50 мкм; навеска массой до 25 г) после предварительного цикла гидрирования-дегидрирования. После чего на неокисленную поверхность образца воздействовали газом N_2 высокой чистоты под давлением до 35 МПа и температуре 450±5°C. Количество поглощенного водорода/азота определяли уравнением Ван-дер-Ваальса. Механоактивационная обработка нитрида была выполнена в высокоэнергетической планетарной мономельнице “Пульверизетте 6” (“Fritsch”, Германия) в течение 15, 30, 45 и 60 минут (скорость вращения −300 об/мин). Ультразвуковые устройства были применены к измельченным порошкам для их диспергирования и деагломерации. Магнитные измерения проводились на вибрационном магнитометре VSM-250 с помощью установки измерения физических свойств материалов PPMS-9 (Quantum Design) в широком диапазоне температур, включая низкие температуры, с применением сильных магнитных полей до 60 Тл в лаборатории сильных магнитных полей в Центре Гельмгольца (Дрезден-Россендорф, Германия).

В литых сплавах $(Sm_{1-x}Ho_x)_2Fe_{17}$ помимо основной фазы типа 2:17 присутствовали вторичные фазы α-Fe и обогащенная самарием фаза $(Sm,Ho)Fe_3$. По данным РФА и СЭМ, в результате проведения высокотемпературной гомогенизации в исходных образцах наряду с основной фаза 2:17 осталась только фаза α-Fe в небольшом количестве (до 10 масс. %). Основная фаза $(Sm,Ho)_2Fe_{17}$ в исходных образцах кристаллизуется в ромбоэдрической структуре типа Th_2Zn_{17} (пр. гр. $R\bar{3}m$). *В образцах* $(Sm_{1-x}Ho_x)_2Fe_{17}$ по законам лантаноидного сжатия отмечается линейная зависимость

уменьшения значений параметров ячейки по сравнению с Sm_2Fe_{17}. Путем гидрирования и азотирования исходных образцов были получены стабильные гидриды и нитриды на их основе: $Sm_{1.2}Ho_{0.4}Fe_{17}H_4$, $Sm_{1.2}Ho_{0.8}Fe_{17}H_{4.4}$ и $Sm_{1.2}Ho_{0.4}Fe_{17}N_{2.5}$, $Sm_{1.2}Ho_{0.8}Fe_{17}N_{2.4}$. В целом гидрирование и в особенности азотирование сплавов привело к увеличению параметров и объемов элементарных ячеек соединений: в случае гидридов наблюдалось максимальное увеличение объема элементарной ячейки до 3.6%, а при азотировании – более чем на 6%.

Установлено, что частичное замещение атомов самария гольмием в подрешетке РЗМ в сочетании с эффектом внедрения легких атомов внедрения в кристаллическую решетку исходного соединения увеличивают такие магнитные характеристики, как удельная намагниченность, коэрцитивная сила. Азот оказывает гораздо более сильное влияние на намагниченность насыщения, чем водород. Сравнительный анализ магнитных гистерезисных свойств порошков образцов, измеренных в магнитных полях напряженностью до 2 и 9 Тл при комнатной температуре, показал, что увеличение длительности измельчения порошков Sm-Ho-Fe-N с помощью высокоэнергетического помола способствует повышению основных магнитных характеристик (в частности, увеличивается коэрцитивная сила материалов) и появлению агломератов [6].

Впервые проведены исследования образца $Sm_{1.2}Ho_{0.8}Fe_{17}$, $Sm_{1.2}Ho_{0.8}Fe_{17}H_{4.4}$ и $Sm_{1.2}Ho_{0.8}Fe_{17}N_{2.}4$ при температуре кипения жидкого гелия (T = 4.2 K) в сильных магнитных полях до 60 Тл. Измерение полевых зависимостей намагниченности в сильных магнитных полях, позволило выявить, что переход отсутствует в исходном соединении $Sm_{1.2}Ho_{0.8}Fe_{17}$ до полей 60 Тл, но в гидриде критическое поле перехода составляет 55 Тл, в то время как в нитриде он начинается в поле 43 Тл **[7]**. Таким образом, в магнитных полях до 60 Тл в гидриде обнаружен спин-переориентационный переход, индуцированный полем, связанный с нарушением коллинеарной ферримагнитной структуры. Рост намагниченности в гидриде и нитриде начинается в меньших полях, чем в исходном соединении (по причине увеличения расстояний между магнитоактивными ионами). Также были проведены исследования свойств порошков $Sm_{1.2}Ho_{0.8}Fe_{17}N_{2.4}$, имеющих различную дисперсность в результате различного времени помола в шаровой мельнице. Обнаружено, что дисперсность частиц не оказывает заметного влияния на индуцированный полем спин-переориентационный фазовый переход и, как следствие, на обменное взаимодействие R-Fe в нитридах Sm-Ho-Fe-N. Функциональные характеристики, полученные для порошков Sm-Ho-Fe-N до и после их измельчения, являются важными для разработки на их основе новых высококоэрцитивных магнитов.

Автор выражает благодарность за помощь в исследовании научным консультантам: профессору, д.х.н. Вербецкому В.Н. и д.ф.-м.н. Терешиной И.С. Отдельная благодарность за помощь в проведении высокополевых измерений образцов в лаборатории сильных магнитных полей
в г. Дрезден к.ф.-м.н. Горбунову Д.И.

Исследование выполнено при частичной финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 18-13-00135).

Список литературы:

1. Soubeyroux J.L., Fruchart D., Isnard O., Miraglia S., Tomey E. Role of the (H,C,N) interstitial elements on the magnetic properties of iron-rare earth permanent magnet alloys // J. Alloy Compd. – 1995. – T. 219. – C. 16-24.
2. Isnard O., Miraglia S., Fruchart D. Interstitial insertion in R_2Fe_{17}, volume effects and their correlation with the magnetic properties // J. Magn. Magn. Mat. – 1995. – T. 140-144. – C. 981-982.
3. Rama Rao K.V.S., Ehrenberg H., Markandeyulu G., et al. On the Structural and Magnetic Properties of $R_2Fe_{17-x}(A,T)_x$ (R = Rare Earth; A = Al, Si, Ga; T = Transition Metal) Compounds // J. Phys status solidi. – 2002 – T. 189 – № 2 – C. 373-388.
4. Lu Y., Tegus O., Li Q.A., et al. Magnetic anisotropy of $(Sm, Y)_2Fe_{17}N_y$ compounds // J. Phys B Condens Matter. – 1992. – T. 177. – №. 1-4. – C. 243-246.
5. Yiwei Z., Zhonghua L., Ning T., Xinwen L., Zhao R.W., Yang F.M. Structural, magnetic and microscopic physical properties of $(Sm, Pr)_2Fe_{17}$ and their nitrides // J. Magn. Magn. Mater. – 1995. – T. 139. – № 1-2. – C. 11-18.
6. Veselova S.V., Tereshina I.S., Verbetsky V.N., Neznakhin D.S., Tereshina-Chitrova E.A., Kaminskaya T.P., Karpenkov A.Yu., Akimova O.V., Gorbunov D.I., Savchenko A.G. Structure and magnetic properties of $(Sm,Ho)_2Fe_{17}N_x$ (x = 0; 2.4) // J. Magn. Magn. Mater. – 2020. – T. 502. – C. 166549.

7. Веселова С.В., Терёшина И.С., Вербецкий В.Н., Карпенков А.Ю., Савченко А.Г. Влияние режимов измельчения порошковых материалов $(Sm,Ho)_2Fe_{17}N_x$ (x = 0; 2.4) на их структуру и магнитные свойства // ЖТФ. – 2020. – Вып. 7. – С. 1159-1167.

СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В СИСТЕМЕ Pr-Sr-Co-O

Власова М.А.

Россия, Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19,
mariya_vlasova_98@mail.ru

Обширный класс сложных оксидов, каковым являются кобальтиты редкоземельных и других металлов, представляет собой основу многих материалов с удачным сочетанием электрических, магнитных и каталитических свойств. Данные материалы используются в качестве электродов высокотемпературных топливных элементов, катализаторов дожигания выхлопных газов, кислородных мембран. Для успешной эксплуатации данных соединений необходимы знания о кристаллической структуре и физико-химических свойств соединений.

Поэтому целью данной работы явились изучение кристаллической структуры сложнооксидных соединений, образующихся в системе Pr-Sr-Co-O.

Синтез образцов проводили по стандартной глицерин-нитратной технологии. Заключительный отжиг проводили при 1100°С на воздухе в течение 240 часов с промежуточными перетираниями и последующим медленным охлаждением на комнатную температуру. Фазовый состав полученных оксидов контролировали рентгенографически. Идентификацию фаз проводили при помощи картотеки JCPDS и программного пакета «fpeak». Определение параметров элементарных ячеек из дифрактограмм осуществляли с использованием программ «CelRef 4.0», уточнение полнопрофильного анализа Ритвелда в программе «FullProf 2008».

По глицерин-нитратной технологии были синтезированы оксиды $Sr_{1-x}Pr_xCoO_{3-\delta}$, где x=0.2-0.9 с шагом 0.1. Согласно результатам РФА установлено, что в системе Pr-Sr-Co-O образуется ряд твёрдых растворов: $Sr_{1-x}Pr_xCoO_{3-\delta}$ при $0.2 \le x \le 0.9$. Рентгенограммы однофазных оксидов $Sr_{1-x}Pr_xCoO_{3-\delta}$ при $0.3 \le x \le 0.9$ удовлетворительно описываются в рамках орторомбической ячейки пространственной группы *Pbnm*, рентгенограмма оксида $Sr_{0,8}Pr_{0,2}CoO_{3-\delta}$ описывается в рамках кубической ячейки пространственной группы *Pm3m*.

Для всех однофазных оксидов были рассчитаны параметры элементарной ячейки и координаты атомов. Показано, что при увеличении концентрации ионов Pr наблюдается уменьшение параметров и объёма элементарной ячейки для сложных оксидов, что связано с размерными эффектами.

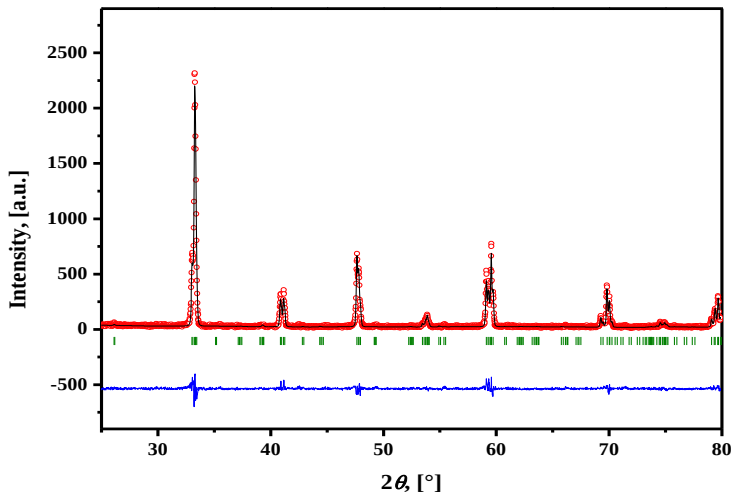


Рис. 1. – Рентгеновские данные для образца $Sr_{0.7}Pr_{0.3}CoO_{3-\delta}$.

Кислородную нестехиометрию определяли с помощью дихроматометрического титрования. Показано, что кислородная нестехиометрия δ уменьшается с ростом содержания празеодима в $Sr_{1-x}Pr_xCoO_{3-\delta}$.

При увеличении температуры наблюдается уменьшение общей электропроводности образца, что обусловлено увеличением числа кислородных вакансий с ростом температуры, что приводит к понижению средней степени окисления кобальта, а, следовательно, понижению концентрации основных носителей заряда.

Измерения относительного увеличения размера образцов $Sr_{1-x}Pr_xCoO_{3-\delta}$ ($0.3 \le x \le 0.9$) проводили на воздухе в температурном интервале 25 – 1100 °C.

Выражение благодарности: Маклакова А.В., Волкова Н.Е.

СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ Nd-Tb-Fe

Ганин М.А.

Россия, г. Москва, ИМЕТ РАН им. А.А. Байкова, ganmax_90@mail.ru

Псевдобинарные соединения RFe_2 (R = редкоземельный элемент) с кубической структурой Лавеса C15 интенсивно исследовались с момента обнаружения их гигантской магнитострикции [1,2]. Они также широко применялись в качестве магнитострикционных материалов в различных устройствах. Однако эти материалы имеют несколько недостатков: (1) тяжелые редкоземельные элементы (например, Tb, Ho и Dy) недостаточно рентабельны из-за их дефицита; (2) многие соединения RFe_2 (например, $TbFe_2$ и $SmFe_2$) имеют большую магнитокристаллическую анизотропию (МКА), затрудняющую достижение высоких значений магнитострикции в низких (технически применимых) магнитных полях. В последние годы большое внимание уделяется магнитострикционным соединениям с недорогими легкими редкоземельными элементами. Недавние исследования указывают на то, что поликристаллические соединения на основе Nd обладают относительно небольшой магнитокристаллической анизотропией [3,4]. Следовательно, есть надежда на разработку недорогих материалов на основе неодима с гигантской магнитострикционной и низкой магнитокристаллической анизотропией. Теоретические расчеты показывают, что компенсация МКА достигается при высоком содержании Nd. Наряду с компенсацией МКА в системе $(Nd,Tb)Fe_2$ возможна компенсация магнитного момента. Наши расчеты, опирающиеся на литературные данные, показали, что в данной системе компенсация магнитного момента при 0 К достигается в составе $x \sim 0.5$.

Целью данной работы явилось изучение структуры и магнитных свойств замещенных сплавов $(Nd,Tb)Fe_2$.

Синтез серии сплавов $(Nd_xTb_{1-x})Fe_2$ (x = 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1) проводился методом дуговой плавки в атмосфере аргона при избыточном давлении в камере равном 1.1 атм. В качестве исходных компонентов использовались металлы высокой чистоты с пониженным содержанием металлических и газообразующих примесей (99,97 мас.%). Синтез проводился прямым сплавлением, исключая побочные примесные эффекты. Для большей однородности образцы переплавлялись три раза.

Съемка дифракционных спектров проводилась в CuKα – излучении при комнатной температуре на рентгеновском дифрактометре "Ultima IV" (Rigaku, Япония) с вертикальным гониометром. Уточнение структуры и определение параметров решетки и фазового состава проведено в программном комплексе MAUD по методу Ритвельда. Намагниченность сплавов измерялась с помощью индукционного магнетометра (ООО "ПМТиК", Россия) в температурном диапазоне 80 – 360 К в магнитных полях до 1.8 Тл. Тензометрическим методом были исследованымагнитострикционные свойства вдоль направления магнитного поля (продольная магнитострикция) и перпендикулярно ему (поперечная магнитострикция) в магнитных полях до 1.2 Тл в интервале температур от 100 до 360 К.

Известно [5], что при обычных условиях синтеза интерметаллиды системы $(Nd,Tb)Fe_2$ при высоком содержании Nd не кристаллизуются в кубическую фазу со структурным типом C15. Анализ наших дифракционных данных показал при содержании Nd x = 0.3 наряду с основной кубической фазой (C15) имеет фазу RFe_3, которая устраняется последующим отжигом при температуре 850-900°C в течение недели в вакууме. В составе с x = 0.5 появляется дополнительная фаза R_2Fe_{17}, содержание которой составляет 8 %. С ростом содержания Nd количество фазы RFe_2 уменьшается, в то время как количество фазы R_2Fe_{17} увеличивается. Так, при x = 0.7 количество фазы R_2Fe_{17} составило 14 %, а состав без тербия кристаллизуется при нормальных условиях в фазу R_2Fe_{17}.

Проведенный термомагнитный анализ подтвердил результаты рентгеноструктурных исследований. Температура Кюри (Tc) образца Nd-Fe (x=1) составила 327 К, что хорошо

согласуется с литературными данными для Nd_2Fe_{17}. Для состава с x = 0.9 температура Кюри оказалась на пределе наших измерительных возможностей и составила примерно 360 К. В составе с x = 0.3 в области комнатной температуры наблюдается минимальное значение намагниченности среди соединений данной системы, что свидетельствует о частичной компенсации магнитных моментов в этом соединении.

На рис.1 показаны кривые размагничевания для составов $(Nd_xTb_{1-x})Fe_2$ (x = 0.3 и 0.5). Видно, намагниченность составов в магнитном поле 1.8 Тл близка к насыщению. Для состава с x = 0.5 намагниченность насыщения практически не изменяется в диапазоне температур 90 — 350 К, в то время как в составе с x = 0.3 намагниченность насыщения с ростом температуры линейно убывает. Изотермы намагниченности обоих составов демонстрируют незначительный гистерезис. Температурные зависимости остаточной намагниченности соединений приведены на вставках к рис.1. Видно, что в отличии от состава с x = 0.3, график температурной зависимости остаточной намагниченности состава с x = 0.5 имеет излом при T~ 200 К. По всей видимости, при этой температуре происходит изменение направления оси легкого намагничивания.

Результаты магнитострикционных измерений показали, что для составов с x = 0.5 и 0.7 наблюдаются особенности в области температур 200 К, которые хорошо коррелируют с литературными данными рентгеноструктурного анализа [5].

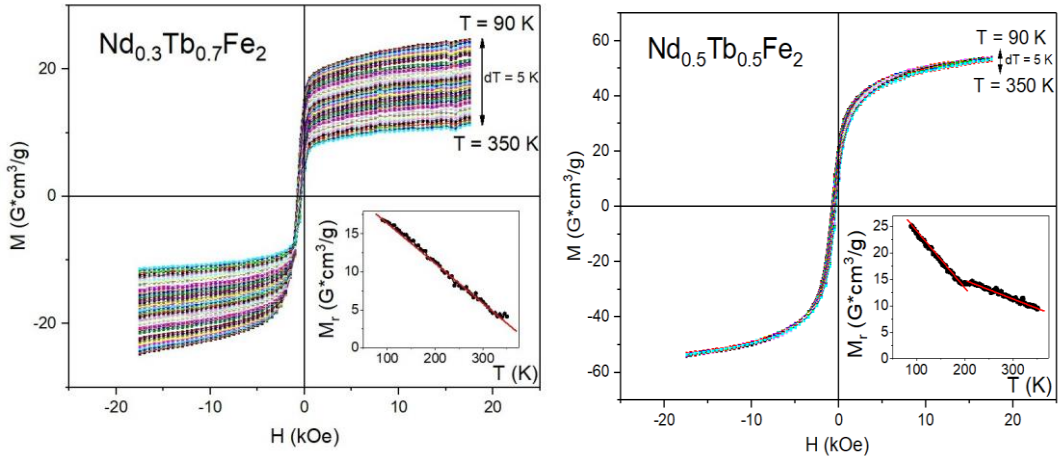


Рис.1. Кривые размагничевания для составов $(Nd_xTb_{1-x})Fe_2$ (x = 0.3 и 0.5). Вставки: температурные зависимости остаточной намагниченности.

В результате проведенной работы получены сплавы $(Nd_xTb_{1-x})Fe_2$ (x = 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1), проведена их аттестация. Определена зависимость фазового состава от соотношения в сплаве редкоземельных компонентов. Получены и проанализированы температурные и полевые зависимости намагниченности и магнитострикции исследуемых бинарных сплавов в интервале температур 80 — 360 К в магнитных полях до 1.8 Тл.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-03-00798-а.

Автор выражает глубокую благодарность Политовой Г.А. и Бурханову Г.С. за полезные дискуссии и содействие в работе, а также Михайловой А.Б. за рентгеноструктурный анализ исследуемых образцов.

Список литературы:

1. A. E. Clark, in Ferromagnetic Materials, edited by E. P. Wohlfarth NorthHolland, Amsterdam, 1980, p. 531.
2. N.C. Koon, C.M. Williams, B.N. Das, J. Magn. Magn. Mater. 100 (1991) 173.
3. Y.G. Shi, S.L. Tang, Y.J. Huang, L.Y. Lv, Y.W. Du, Appl. Phys. Lett. 90 (2007) 142515.
4. Y.G. Shi et al., J. Magn. Magn. Mater. 433 (2017) 116.
5. А.С. Илюшин. Введение в структурную физику редкоземельных интерметаллических соединений, МГУ, М. (2005). 176 с.

СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ Fe_3C, ПОЛУЧЕННЫХ ЛЕВИТАЦИОННО-СТРУЙНЫМ МЕТОДОМ

Григорьева Д.Д.

Россия, Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова Российской академии наук, dashagrgrv121@gmail.com

Структура и физико-механические свойства сплавов системы Fe-C являются предметом многочисленных исследований. Магнитные материалы на основе соединений железа с углеродом Fe_xC привлекают в последние годы значительный интерес в связи с их широкими перспективами применения.

В данной работе были исследованы 5 образцов нанопорошков, полученных левитационно-струйным методом, состав которых был близок к Fe_3C. Суть метода заключается в получении ультрадисперсных порошков путем испарения подвешенной и расплавленной в поле высокой частоты металлической капли с последующим выносом аэрозолей без соприкосновения с атмосферой. Испарение капли металла происходило в потоке газа-реагента C_2H_2 при атмосферном или пониженном давлении.

Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре Дрон-3 с излучением $Co_{K\alpha}$=1.7903 Å. Съемка проводилась в интервале углов $20 \leq \theta \leq 130$. Было выявлено, что в исследованных образцах, помимо основной фазы - орторомбического θ-Fe_3C, присутствуют гексагональная фаза Ɛ-Fe_3C, а также небольшое количество ɣ-Fe и/или α-Fe.

Магнитные свойства образцов измеряли с помощью вибрационного магнитометра VSM 250 при максимальном поле 20 кЭ. Полученные зависимости магнитных свойств предположительно связаны с изменениями фазового состава исследованных порошков. Самая высокая намагниченность удельная намагниченность насыщения M_s составляет $б_s$ = 125 ему/г. Величина коэрцитивной силы меняется немонотонно и уменьшается при увеличении количества магнитомягкой фазы α-Fe в структуре исследованных образцов.

Выражаю благодарность к.ф-м.н., доценту Менушенкову В.П., за помощь в выполнении данной работы.

Список литературы:

1. Tanaka T., Motoyama M., Ishihara K., Shingu P. Characterization of carbon in mechanically alloyed C-10%-Fe powder. // Mater. Trans., JIM, 1995, B, 36, №2, p. 276-281.
2. Tokumitsu K. Syntesis of metastable Fe_3C, Co_3C and Ni_3C by mechanical alloying method.// Mater. Sci. Forum, 1997, v.235-238, p. 127-132.

ОСОБЕННОСТИ РАЗРУШАЮЩЕГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ИМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ И МОЩНЫХ ПОТОКОВ ИОНОВ И ПЛАЗМЫ НА МЕТАЛЛЫ

Епифанов Н.А.

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

При воздействии на твердотельные мишени сфокусированного лазерного излучения с плотностью потока энергии $q \sim 10^{10} – 10^{11}$ Вт/см^2 происходит испарение внешних слоев мишени и возникновение вторичной плазмы из вещества мишени, давление которой составляет $P \sim 1–10$ ГПа. Такое давление превышает предел прочности на разрыв (временное сопротивление) многих веществ (Al, Cu, Ni, Ti и др.) [1] и может приводить к повреждаемости и разрушению поверхности — образованию пор, кратеров, микротрещин и т.п. С другой стороны, давление лазерной плазмы порождает ударные волны (УВ) в объеме материала мишени, что приводит к изменению структуры и свойств глубоких слоев мишени и проявляется как на микро-, так и на макроуровне. В первом случае на фронте УВ генерируются различные типы точечных и линейных дефектов (вакансии, каскады вакансий, пары Френкеля, дислокации, скопления дислокаций и т.п.), происходят полиморфные превращения [2–6]. Во втором случае наблюдаются специфические “макро-эффекты дальнодействия” [7–9]. К ним относятся аномально высокий массоперенос компонентов в направлении вектора падающего потока энергии, образование центров динамического разрушения материала, разрушение задней стенки мишени посредством откола и др.

Создание высоких давлений и генерация УВ помимо лазерного излучения может осуществляться при воздействии на поверхность мишени интенсивных ионных и электронных пучков, а также лайнеров, разогнанных при взрывах [10, 11]. Так, в установках плазменный фокус (ПФ) при обрыве тока генерируются мощные пучки высокоэнергичных ионов со средней энергией E_i ~100 кэВ, длительностью импульса $\tau \sim 10 - 100$ нс и высокой плотностью потока энергии в интервале $q \sim 10^{10} - 10^{12}$ Вт/см^2 [12 – 14].

Генерация высоких давлений и УВ с помощью интенсивного лазерного излучения (ЛИ) реализуется различными способами. Основным является воздействие сфокусированного лазерного излучения с плотностью потока $q > 10^{10}$ Вт/см^2 и длительностью импульса $\tau < 100$ нс на свободную поверхность образца. Так, в работе [15] на йодном лазере с энергией излучения 100 Дж, длительностью импульса 0,4 нс и плотностью потока энергии $q \sim 10^{14} - 10^{16}$ Вт/см^2 в алюминиевой мишени были получены УВ с амплитудами давления до $P \sim 1000$ ГПа. Такие УВ вносили в вещество мишени энергию, превышающую энергию испарения, и приводили к образованию кратеров, заметно превосходящих по размеру пятно фокусировки лазерного излучения.

В материаловедческих исследованиях, когда речь идет о модифицировании свойств материала, нужны УВ, как правило, с небольшими амплитудами $P \sim 1 - 10$ ГПа. В работах [16, 17] был применен метод генерации УВ лазерами при облучении мишеней, помещенных в конденсированную оптически прозрачную среду (жидкий азот, вода). При плотностях потока $q \sim 10^8$ Вт/см^2 и длительности импульса $\tau \sim 10$ нс в исследованных образцах были получены УВ с амплитудами $P \sim 1 - 2$ ГПа. Для генерации УВ таких амплитуд при облучении свободной поверхности мишени, например, на воздухе потребовалось бы излучение с плотностью потока энергии $q \sim 10^{10}$ Вт/см^2. К сожалению, этот метод имеет очевидное ограничение, связанное с пробоем оптически прозрачных сред ($q_{пробоя} \sim 10^8 - 10^{10}$ Вт/см^2 в зависимости от материала среды, длительности и длины волны лазерного излучения), и не годится для генерации УВ с амплитудами $P \sim 10$ ГПа.

Цель данной работы — исследование особенностей разрушающего воздействия на металлические материалы импульсного лазерного излучения с плотностью потока энергии $q \sim 10^{10} - 10^{11}$ Вт/см^2 и длительностью импульса $\tau \sim 100$ нс с последующим сравнением с результатами воздействия на металлические образцы мощных пучково-плазменных потоков, создаваемых в установках ПФ с близкими параметрами облучения.

Автор выражает благодарность Грибкову В. А., Латышеву С. В., Пименову В. Н., Масляеву С. А., Деминой Е. В., Демину А. С., Морозову Е. В., Казилину Е. Е. и Сасиновской И. П. за проведение экспериментов и обсуждении результатов работы.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием № 075-00947-20-00.

Список литературы:

1. Физические величины. Справочник под редакцией Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. М.: Энергоатомиздат, 1991, 1232 с.
2. Бондаренко Г.Г., Иванов Л.И., Янушкевич В.А. Воздействие гигантских импульсов лазера на микроструктуру алюминия. Физика и химия обработки материалов, 1973, № 4, с. 19 – 21.
3. Лариков Л.Н., Фальченко В.М., Мазанко В.Ф.. Аномальное ускорение диффузии при импульсном нагружении металлов. Докл. АН СССР Серия математика и физика, 1975, т. 221, № 5, с. 1073 – 1075.
4. Иванов Л.И., Литвинова Н.А., Янушкевич В.А.. Аномальное распределение плотности точечных дефектов, образующихся в поглощающем материале при лазерном облучении. Физика и химия обработки материалов, 1976, № 2, с. 3 – 6.
5. Иванов Л.И., Литвинова Н.А., Янушкевич В.А. Глубина образования ударных волн при воздействии лазерного излучения на поверхность монокристалла молибдена. Квантовая электроника, 1977, т. 4, № 1, с. 204 – 206.
6. Канель Г.И., Разорёнов С.В., Уткин А.В., Фортов В.Е. Ударно-волновые явления в конденсированных средах. М.: “Янус-К”, 1996, 408 с.
7. Бонюшкин Е.К., Завада Н.И., Новиков С.А., Учаев А.Я. Кинетика динамического разрушения металлов в режиме импульсного объемного разогрева. Саров, РФЯЦ ВНИИЭФ, Труды ученых ядерных центров России, 1998, № 3, 275 с.
8. Диденко А.Н., Шаркеев Ю.П., Козлов Э.В., Рябчиков А.И. Эффекты дальнодействия в ионноимплантированных металлических материалах. Томск: Изд-во НТЛ, 2004, 328 с.

9. Боровицкая И.В., Иванов Л.И., Дедюрин А.И., Крохин О.Н., Никулин В.Я., Тихомиров А.А. Воздействие высокотемпературной импульсной дейтериевой плазмы на ванадий. Перспективные материалы, 2003, № 2, с. 24 – 28
10.Фортов В.Е. Мощные ударные волны и экстремальные состояния вещества. УФН, 2007, т. 177, № 4, с. 347 – 368.
11.Antoun T., Seaman L., Curran D.R., Kanel G.I., Razorenov S.V., Utkin A.V. Spall Fracture. New York: Springer, 2003, 404 p.
12.Латышев С.В., Грибков В.А., Масляев С.А., Пименов В.Н., Падух М., Зелиньска Э., Генерация ударных волн в материаловедческих экспериментах на установках плазменный фокус. Перспективные материалы, 2014, № 8, с. 5 – 12.
13.Cicuttin A., Crespo M.L., Gribkov V.A., Niemela J., Tuniz C., Zanolli C., Chernysheva M., Demina E.V., Latyshev S.V., Pimenov V.N., Talab A.A. Experimental results on the irradiation of nuclear fusion relevant materials at the dense plasma focus “Bora” device. Nuclear Fusion, 2015, 55 (6) 063037 (7pp). DOI:10.1088/0029-5515/55/6/063037
14.Демин А.С., Масляев С.А., Пименов В.Н., Грибков В.А., Демина Е.В., Латышев С.В., Ляховицкий М.М., Сасиновская И.П., Бондаренко Г.Г., Гайдар А.И., М.Падух. Воздействие мощных импульсных потоков ионов дейтерия и дейтериевой плазмы на молибденовую пластину. Физика и химия обработки материалов, 2017, № 6, с. 5 – 17.
15.Гуськов С.Ю., Бородзюк С., Калал М., Касперчик А., Краликова Б., Кроусски Е., Лимпоух И.,Мшек К., Писарчик Т., Писарчик П., Пфейфер М., Рохлена К., Скала Й., Улшмид Й. Генерация ударных волн и образование кратеров в твердом веществе при кратковременном воздействии лазерного импульса. Квантовая электроника, 2004, т. 34, № 11, с. 989 – 1003.
16.Иванов Л.И., Никифоров Ю.Н., Янушкевич В.А. Эффект изменения электропроводности полупроводниковых кристаллов при прохождении ударной волны от импульсного излучения ОКГ. ЖЭТФ, 1975, т. 67, № 1, с.147 – 149.
17.Янушкевич В.А. Закономерности образования точечных дефектов в ударной волне малой амплитуды. Физика и химия обработки материалов, 1979, № 2, с. 47 – 51.

ВЛИЯНИЕ ВОССТАНОВИТЕЛЕЙ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ НАНОЧАСТИЦ FePt ПРИ СИНТЕЗЕ

Захаров Н.С.

Россия, Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН, 2metil4@gmail.com

Для исследования были синтезированы 5 образцов наночастиц FePt восстановлением растворов солей металлов различными восстановителями: тетрагидроборат натрия-калия и гидразин-гидрат. Задаваемые составы и тип используемого восстановителя приведены в таблице 1. Полученные суспензии наночастиц образцов 1,3,4,5 промывали водой, изопропиловым спиртом и сушили на воздухе. Для исследования стабильности наночастиц FePt, суспензию образца 2 оставили на воздухе без промывки на 1 час.

Табл. 1. - Образцы наночастиц FePt

№	Задаваемое мольное соотношение металлов	Восстановитель
1	$Fe_{50}Pt_{50}$	$NaBH_4$
2	$Fe_{50}Pt_{50}$	$N_2H_4{\cdot}H_2O$
3	$Fe_{50}Pt_{50}$	$N_2H_4{\cdot}H_2O$
4	$Fe_{25}Pt_{75}$	$N_2H_4{\cdot}H_2O$
5	$Fe_{75}Pt_{25}$	$N_2H_4{\cdot}H_2O$

Полученные образцы исследовали на базе КемЦКП ФИЦ УУХ СО РАН методами: рентгеновской дифракции (Bruker d8 advance A25 (FeKα-излучение), так же проводили элементный анализ (iCAP 6500 DUO LA).

Согласно результатам рентгенофазового анализа, при синтезе наночастиц FePt методом совместного восстановления прекурсоров металлов щелочными растворами как тетрагидробората натрия-калия, так и гидразин-гидрата, формируется твёрдорастворная фаза Fe_xPt_y с ГЦК-решёткой.

Соотношение компонент в твёрдом растворе определяли согласно правилу Вегарда [1] по дифракционным данным:

$$a = a_1 x + a_2 y \ , \qquad (1)$$

где a – параметр решётки твёрдого раствора, Å; a_1, a_2 – параметры решёток индивидуальных компонент твёрдого раствора, Å; x, y - мольные доли соответствующих компонент твёрдого раствора.

По полученным рентгенограммам (Рисунок 1 а, б) оценивали размеры нанокристаллитов по методу Шеррера [2]:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}, \qquad (2)$$

где D – средний размер кристаллитов, нм; k – безразмерный коэффициент формы частиц (постоянная Шеррера); λ – длина волны рентгеновского излучения, нм; β – ширина рефлекса на полувысоте, рад., θ –угол дифракции (Брэгговский угол).

На рентгенограммах образцов 1,3,4,5 (Рисунок 1 а, б) не регистрируются оксидно-гидроксидные фазы. Параметр решётки, концентрация железа в твёрдом растворе, размеры кристаллитов (2), а также элементный анализ полученных образцов представлены в таблице 2.

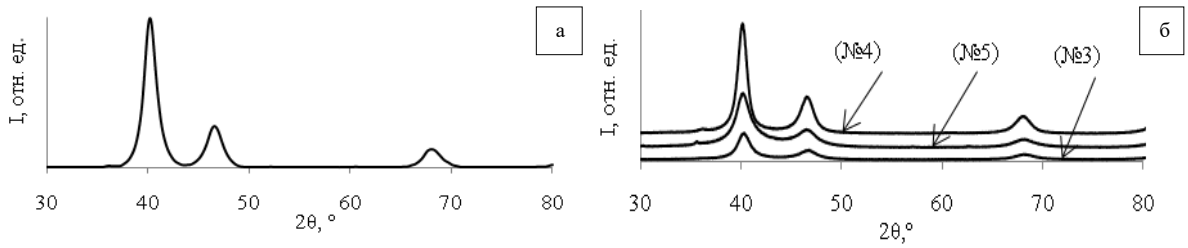


Рис. 1 - Дифрактограммы наносистем FePt образец 1 (а);
образцы 3, 4, 5 (б)

В работе [3] авторами было показано, что при восстановлении железа $NaBH_4$ формируется фаза борида железа. Согласно результатам элементного анализа в синтезированных наночастицах FePt (Образец 1) установлено низкое содержание элементного бора (0,4 ат. %). Необходимо отметить, что во всех образцах наблюдается отклонение от задаваемого при синтезе соотношения, что типично для систем с большой разницей окислительно-восстановительных потенциалов [4].

Табл. 2. – Основные характеристики, получаемых частиц

№	Параметр решётки, Å	Концентрация железа, ат. % (по Вегарду)	Концентрация железа ат % (элементнтный анализ)	Размер кристаллитов, нм
1	3,908	35	12	14,3
2	3,894	76	-	9,8
3	3,910	41	18	6,7
4	3,917	9	7	7,1
5	3,904	47	38	6,4

Для проверки стабильности образцов наночастиц FePt к окислению в щелочной среде суспензию образца 2 оставили на воздухе на 1 ч в реакционной среде. Рентгенофазовый анализ показал, что в образце 2 (Рисунок 2) присутствует значительное количество оксидной фазы, параметр кристаллической решётки которой составляет 5,076 Å, что соответствует Fe_2O_3 [5].

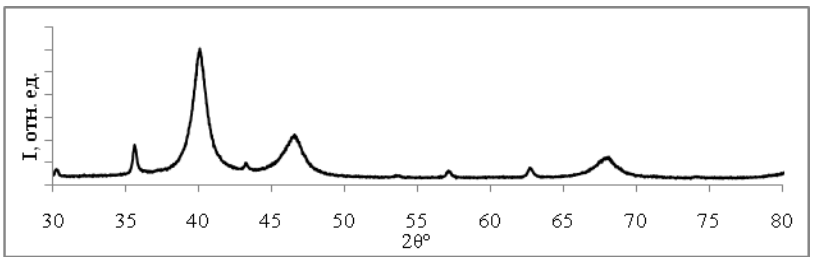


Рис. 2 - Дифрактограмма наночастиц FePt (образец 2)

В результате проделанной работы было установлено, что синтезированные наночастицы FePt с использованием в качестве восстановителя $NaBH_4$ обладают схожими физико-химическими характеристиками, что и наночастицы, полученные с использованием щелочного раствора гидразин-гидрата. Наличие в образцах бора установлено и составляет 0,4 мол. %. При синтезе наночастиц FePt с использованием гидразин-гидрата необходимо сразу после образования взвеси в реакционной среде производить промывку наночастиц. Так как происходит процесс окисления наночастиц с железной фазой, что подтверждено дифракционным методом. Так же определили, что размер частиц, полученных с использованием, как и $NaBH_4$ так и $N_2H_4 \cdot H_2O$, соизмерим.

Автор выражает благодарность научным руководителям член-корр. РАН Захарову Ю.А. и с.н.с., к.х.н. Поповой А. Н.

Список литературы:
1. Vegard L. Die konstitution der mischkristalle und die raumfüllung der atome // Zeitschrift für Physik. – 1921. – Vol. 5, N 1. –P. 17-26.
2. Jenkins R., Snyder R. L. Introduction to X-ray powder diffractometry. Wiley. New York, 1996. – 432 p.
3. Мальцева Н. Н., Хаин В. С. Борогидрид натрия: Свойства и применение. – Москва: Изд-во Наука, 1985. – 207 с.
4. Пугачёв В. М., Захаров Ю. А., Попова А. Н. Синтез наноструктурированной системы Fe-Pt с эквиатомным составом // Бутлеровские сообщения. – 2017. – Т. 51. – №. 8. – С. 155-160.
5. Maslen, E. N.; Streltsov, V. A.; Streltsova, N. R. Synchrotron X-ray study of the electron density in α-Fe_2O_3 // Acta Crystallographica Section B: Structural Science. - 1994 – Vol. 50, N 4. – P. 435-441.

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

Изварин А.И.
Россия, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова», andre.izvarin@yandex.ru

Современная электроника развивается очень стремительно. Идет переход к интеллектуальным, миниатюрным, гибким и максимально экономичным в части расходования энергии устройствам. Следовательно, эти устройства требует создания новых источников питания, сочетающих в себе высокую удельную мощность, долговечность, большое количество циклов разряда - заряда [1, 2]. К таким источникам питания можно отнести суперконденсаторы [3].

Свойства суперконденсаторов обусловлены природой электродных материалов. Весьма перспективно использовать материалы на основе углерода, обладающие высокой электропроводностью, большой удельной поверхностью, коррозионной и термической стойкостью. В суперконденсаторах с электродами на основе углеродных материалов удельная емкость возникает за счет действия двойного электрического слоя [4]. Увеличить удельную емкость электродов можно за счет нанесения на углеродный носитель оксидов переходных металлов [5], что позволит сочетать двойнослойную и фарадеевскую емкости.

В данной работе представлены результаты по получению электродных материалов методом нестационарного электролиза. Перед нанесением оксидных слоев на поверхность углеродной ткани подвергали катодному обезжириванию, вводя в раствор электролита метаванадат натрия ($NaVO_3$) для создания промежуточного слоя – интермедиата. Осаждение оксидных слоев проводили на поверхности углеродных материалов из водных растворов солей, содержащих железа (II) сульфат ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$); сульфат кобальта ($CoSO_4 \cdot 7H_2O$); гептамолибдат аммония ($(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$); сульфат никеля ($NiSO_4 \cdot 7H_2O$); борную ($H_3BO_3$) и лимонную ($C_6H_8O_7$) кислоты, при поляризации

переменным ассиметричным током промышленной частоты, который позволяет чисто электрическим путем варьировать их фазовый состав, пористость и толщину.

По данным рентгенофазового анализа (РФА) основными фазами полученных электродных материалов являются Mo_8O_{23}; NaV_3O_8; VO_2. Из анализа спектров рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) видно, что основная доля молибдена окислена до +6 (MoO_3). Меньшая часть молибдена – в формальной степени окисления +5. Спектр ванадия состоит из трех компонент, соответствующих трем химически неэквивалентным состояниям ванадия в степенях окисления + 5, + 4, +3.

Обнаруженные фазы дают возможность говорить об использовании синтезированного электродного материала в качестве анодного материала суперконденсаторов.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю к.т.н. Храменковой А.В. за консультации при выполнении работы.

Список литературы:

1. Бурашникова М.М., Клюев В.В., Храмкова Т.С., Гриценко С.Д. Гибридные суперконденсаторы на основе водных электролитов // Электрохимическая энергетика. – 2019. – Т. 19, № 1. С. – 3-36.
2. Kang L., Sun S.X., Kong L.B. et al. Investigating Metal-Organic Framework as a New Pseudo-Capacitive Material for Supercapacitors // Chinese Chemical Letters. – 2014. –V. 25. – P. 957-961.
3. Губин С.П., Рычагов А.Ю., Чупров П.Н., Суперконденсатор на основе электрохимически восстановленного оксида графена // Электрохимическая энергетика. – 2015. – Т. 15, № 2. С. – 57-63.
4. Ланкин А.В., Норман Г.Э., Стегайлов В.В. Атомистическое моделирование взаимодействия электролита с графитовыми наноструктурами в перспективных суперконденсаторах // Теплофизика высоких температур. – 2010. – Т. 48, № 6. С. – 877-885.
5. Алексеев А.В., Лебедев Е.А, Гаврилин И.М. Влияние функционализации углеродных нанотрубок в плазме на процесс формирования электродного композитного материала УНТ – оксид никеля // Известия вузов. Электроника. – 2017. – Т. 22., № 2. С. – 128-137.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУР СИСТЕМЫ W-C-Co В ПОТОКЕ АЗОТ-ВОДОРОДНОЙ ПЛАЗМЫ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ПОРОШКОВ ОКСИДА ВОЛЬФРАМА И КОБАЛЬТА С МЕТАНОМ

Калашников Ю.П.
Россия, ИМЕТ РАН, ulian1996@inbox.ru

В настоящее время применение наноразмерных структур является основным трендом в разработках и создании новых высокоэнергетических материалов различного назначения, обеспечивающим значительное повышение их энергетических и эксплуатационных характеристик.

Карбид вольфрама находит многочисленные применения благодаря удачному сочетанию физических и механических свойств (высокая температура плавления, высокая твердость, химическая устойчивость к коррозии и окислению). Наибольшее распространение карбид вольфрама приобрел как основа для получения твердых сплавов. Введение металлической фазы, главным образом кобальта, приводит к повышению трещиностойкости.

Целью проведенного исследования является получение методом плазмохимического синтеза порошкового композита системы W-C-Co, состоящего из равномерно перемешанных наноразмерных частиц.

Выполнены экспериментальные исследования синтеза нанопорошков систем W-C-Co при взаимодействии смеси порошков триоксида вольфрама WO_3 и кобальта с метаном в потоке азот-водородной термической плазмы, генерируемой в электродуговом плазмотроне номинальной мощностью 25 кВт. В роли восстановителя выступал добавленный в плазмообразующий газ водород H_2, в роли карбидизатора — метан CH_4, входящий в состав транспортирующего газа.

Синтез осуществлен в плазменном реакторе с ограниченным струйным течением [1]. Плазмообразующий газ нагревался в плазмотроне, дисперсное сырьё транспортирующим газом, подавалось в поток плазмы на выходе из плазмотрона. После испарения исходного сырья и протекания химических реакций в газовой фазе, частицы продукта конденсировались с последующим осаждением на водоохлаждаемых стенках реактора. Наименьшая фракция продукта с отходящими газами выносилась на фильтр.

В качестве сырья использовалась смесь порошков оксида вольфрама WO_3 и кобальта Co. Средний размер частиц используемого порошка WO_3 составлял 35 мкм, средний размер частиц

порошка кобальта 1 мкм. Для достижения равномерного распределения частиц кобальта в оксиде вольфрама смешение порошков осуществлялось в порошковом смесителе типа «Турбула» в течение 6 часов. Содержание кобальта в исходной смеси составляло 6,8 масс. %

В результате проведённых экспериментов получены нанопорошки с удельной поверхностью от 20 до 25 $м^2/г$.

По результатам проведённого рентгенофазового анализа, полученные порошки состоят преимущественно из фаз W_2C и $WC_{(1-x)}$ и следов вольфрама. Заметные пики оксидных фаз вольфрама на дифрактограммах отсутствуют. По данным рентгенофлуоресцентного анализа в полученных нанопорошках содержится 7,3 масс. % кобальта. Для порошков, собранных с фильтра, характерно значительное снижение количества чистого вольфрама.

Содержание углерода в полученных порошках увеличивается с 5,9 масс. % до 6,8 масс. % при увеличении избытка углерода с 7,5 до 9,5. Так же незначительно увеличивается удельная поверхность: с 20 до 23 $м^2/г$. По результатам рентгено-фазового анализа, порошки, полученные при большем избытке карибидизатора содержат больше бета-фазы карбида вольфрама $WC_{(1-x)}$.

Методом фракционного анализа с помощью седиментации в жидкости определялось количество микронной фракции, содержащейся в полученном порошке. По результатам проведённых анализов в полученных порошках содержится 9–12 масс. % микронной фракции для образцов, собранных со стенок реактора и 1–2 масс. % для порошков, собранных со стенок фильтра.

Таким образом, в результате проведённых экспериментальных исследований определены зависимости основных физико-химических свойств получаемых нанопорошков от параметров плазмохимического синтеза и были изготовлены опытные партии наноразмерного композита системы W-C-Co для проведения последующего грануляции и сфероидизации.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-00275).

Список литературы:

1. Пат. 2311225 Российская Федерация, МПК B01J19/00 Плазменная установка для получения нанодисперсных порошков / Алексеев Н.В., Самохин А.В., Цветков Ю.В.; заявитель и патентообладатель ИМЕТ РАН — №2006110838/15; заявл. 05.04.06; опубл. 27.11.07, Бюл. №33 - 10 с.

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ФАЗ В СТЕКЛАХ СИСТЕМЫ Na_2O-B_2O_3-SiO_2-Fe_2O_3(FeO)

Конон М.Ю.

Россия, Санкт-Петербург, Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН (ИХС РАН)
e-mail: marina-konon@mail.ru

Направленная кристаллизация стекол позволяет получать такие уникальные материалы как стекло-керамика (СК), сочетающие в себе преимущества стекла (например, легкость формования) со специфическими свойствами кристаллических фаз [1]. В частности, СК с магнитными свойствами (придаваемыми наличием магнетита) на основе боросиликатных (БС) стекол может быть использована как основа для получения новых индукционных нагревательных элементов (части поверхностей кухонных плит) [2]. Формирование магнетита в БС стеклах различных составов также обусловливает возможность получения из них базовых матриц композиционных материалов для микроэлектроники, магнитных частиц для использования в медицине и т.д. (см. обзор в [3]). В связи с чем представляет интерес изучение кристаллизации в системе Na_2O-B_2O_3-SiO_2-Fe_2O_3(FeO).

Для данного исследования были выбраны составы стекол с постоянным содержанием SiO_2 – 70 мол. %. Концентрации остальных компонентов варьировались в следующих пределах (мол. %): Na_2O – (2÷16), B_2O_3 – (10÷22), оксид железа вводился в шихту в виде Fe_2O_3 в количестве (0.3÷12). Стекла были синтезированы методом варки из шихты в платиновых тиглях в силитовой печи при 1500°C в течение 3 ч, после чего все стекла были отожжены при 530-550°C. После синтеза все стекла были термообработаны для инициации процессов фазового разделения и кристаллизации при 550 и 700°C в течение 144 и 2 ч соответственно. По данным химического анализа было показано, что в ходе синтеза происходит восстановление Fe_2O_3 до FeO [3]. Стекла были исследованы методом рентгенофазового анализа (РФА) (установка ДРОН-3.0, излучение CuK_α, база данных PDF-2).

Было установлено, что для изученных стекол тепловая обработка приводит к проявлению процессов метастабильного фазового разделения с формированием двух типов ликвационной

структуры, а именно капельно-матричной и двухкаркасной. Предел растворимости Fe_2O_3 в стеклах составляет 2 мол. %. Выше этой концентрации на фоне двухфазной структуры формируются кристаллические фазы: Fe_3O_4 (магнетит), β- Fe_2O_3, $FeSiO_3$, а также кристобалит (при термообработке некоторых стекол при 700°C). Следов гематита (α–Fe_2O_3) в исследованных стеклах не обнаружено.

Основной фазой, образующейся во всех кристаллизующихся стеклах, является магнетит. В стеклах, обладающих двухкаркасной структурой, содержащих менее 6 мол. % Fe_2O_3 формирование магнетита происходит, судя по всему, в натриевоборатной химически-нестойкой фазе. На это указывают результаты исследования химической устойчивости данных стекол по отношению к 3М водному раствору HCl [4]. В таких стеклах ионы железа полностью переходят в выщелачивающий раствор, концентрация валового Fe_2O_3 в пористом стекле (ПС) не превышает 0.27 мол. %, образцы рентгеноаморфны. При увеличении концентрации общего введенного Fe_2O_3 выше 6 мол. % формирование магнетита происходит, вероятно, в кремнеземном каркасе. Для ПС, полученных из двухфазных стекол таких составов характерна концентрация валового Fe_2O_3 выше 3 мол. % и присутствие достаточно острых пиков магнетита на дифрактограммах [4].

В узкой области составов, содержащих от 4 до 5 мол. % Na_2O и не более 4 мол. % Fe_2O_3 наблюдается формирование фазы β–Fe_2O_3. Надо отметить, что β–Fe_2O_3 является очень редко наблюдаемой формой оксида железа (III), которая метастабильна и обычно переходит в гематит при температуре выше 500 °C [3].

В стеклах составов, лежащих в малощелочной области (менее 4 мол. % Na_2O), на дифрактограммах регистрируются пики $FeSiO_3$ (76-1638). Следует отметить, что $FeSiO_3$ является фазой высокого давления и не образуется при нормальных условиях [5]. Тем не менее, формирование данной фазы установлено в исследованных стеклах при многократном повторении эксперимента. Следует отметить, что в процессе синтеза стекол данных составов также происходит интенсивное вспенивание расплава. На примере стекла состава (мол. %) $2Na_2O{\cdot}20B_2O_3{\cdot}70SiO_2{\cdot}8Fe_2O_3$ было проведено исследование процессов, происходящих в шихте при плавлении. Для этого навеску шихты (7 г) помещали в корундовые тигли, нагревали в силитовой печи до исследуемой температуры и выдерживали в течение 15 мин в интервале температур 1300-1450°C, затем тигли охлаждали на воздухе, полученные спеки исследовали методом РФА. Из серии рентгенограмм, показывающих превращения в шихте при нагревании (рис. 1) видно, что при увеличении температуры постепенно растворяется кварц, а гематит превращается в магнетит. При 1400°C гематита уже не остается, дальнейшее нагревание уменьшает количество и кристаллического кварца, и магнетита. По термодинамическим расчетам, проведенным в [6], в железосодержащих расплавах возможно протекание следующих реакций, сопровождающихся выделением кислорода:

$3Fe_2O_3 = 2Fe_3O_4 + 1/2O_2\uparrow$; (1)

$2/3Fe_3O_4 + SiO_2 = Fe_2SiO_4 + 1/3O_2\uparrow$; (2)

$1/3Fe_3O_4 + SiO_2 = FeSiO_3 + 1/6O_2\uparrow$. (3)

Реакция (3) наиболее термодинамически вероятна. Таким образом, процесс вспенивания железосодержащих стекол обусловлен избыточным выделением кислорода в течение реакции (3), в результате чего оксид железа переходит в более восстановленную форму. Наши результаты коррелируют с данными работы [6]. Наиболее интенсивное вспенивание происходит в интервале температур 1370-1400°C, в этом же температурном диапазоне начинается формирование магнетита, которое возможно при наличии восстановленной формы FeO. Видно, что в синтезированном стекле идентифицируется слабый пик метасиликата железа ($FeSiO_3$), формирование которого возможно по реакции (3).

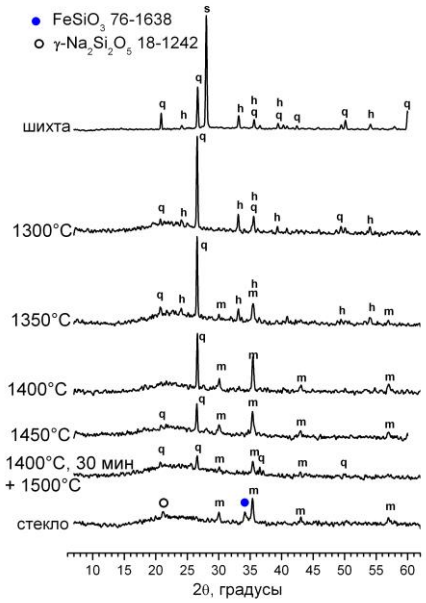


Рис.1. – Дифрактограммы, иллюстрирующие превращения в шихте стекла состава (мол. %) $2Na_2O{\cdot}20B_2O_3{\cdot}70SiO_2{\cdot}8Fe_2O_3$ при нагревании

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН (тема № 0097-2019-0015). Автор выражает благодарность Поляковой И.Г. за проведение рентгенофазового анализа.

Список литературы:

1. Springer Handbook of Glass. J. D. Musgraves, J. Hu, L. Calvez (Eds.) Springer Nature Switzerland AG 2019. P. 1841.
2. Ponsot I.M.M.M., Pontikes Y., Baldi G., Chinnam R. K, Detsch R., Boccaccini A. R., Bernardo E. Magnetic Glass Ceramics by Sintering of Borosilicate Glass and Inorganic Waste // Materials. – 2014. – V. **7**. – P. 5565-5580.
3. Конон М. Ю. Фазовое разделение и физико-химические свойства стекол системы Na_2O–B_2O_3–SiO_2–Fe_2O_3: дис. … канд. хим. наук: 02.00.04 / Конон Марина Юрьевна. – Санкт-Петербург., 2016. – 139 с.
4. Konon M., Antropova T., Polyakova I., Anfimova I., Dikaya L., Semenova E., Kurilenko L. The phase separation phenomenon in the Na_2O-B_2O_3-SiO_2-Fe_2O_3 glass-forming system and its application for producing porous glasses // Optica Applicata. – 2019. – V. 49. – N. 3. – P. 437-444.
5. Н.А. Торопов и др. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Вып. 3. Изд. «Наука», Л.: 1972. 448 с.
6. Кулева А. Е., Панкова Н. А., Орлова Л. А. Причины вспенивания железосодержащих расплавов // Стекло и керамика. – 1999. – №7. – С. 13-17.

СЛОЖНОСТИ РАЗМЕРНОЙ ОБРАБОТКИ ТАНТАЛАТА ЛИТИЯ ПРИ ТРАВЛЕНИИ В ПЛАЗМЕ НА ОСНОВЕ SF_6

Коняев И.В.

Россия, Воронежский Государственный Университет, www.450_asd@mail.ru

В работе представлено исследование процесса плазмохимического травления (ПХТ) $LiTaO_3$ во фторсодержащей плазме на основе SF_6 с применением различных масок, а также анализ структурных изменений поверхности после обработки. Процессы плазменного травления образцов проводились на установке Corial D250 с термостатическим реактором диодного типа в режиме T= 280 °C, W=250 Вт, P=210 Па в течение 20 минут. Особенностью конструкции является размещение образцов на заземленном электроде площадью на порядок больше площади питающего электрода. При этом потенциал большего электрода меняется слабо и практически равен плавающему. Соответственно, энергия ионов, бомбардирующих образец, здесь невелика, и процессами физического распыления материала можно пренебречь. Морфология поверхности оценивалась методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на JEOL JSM–6610A.

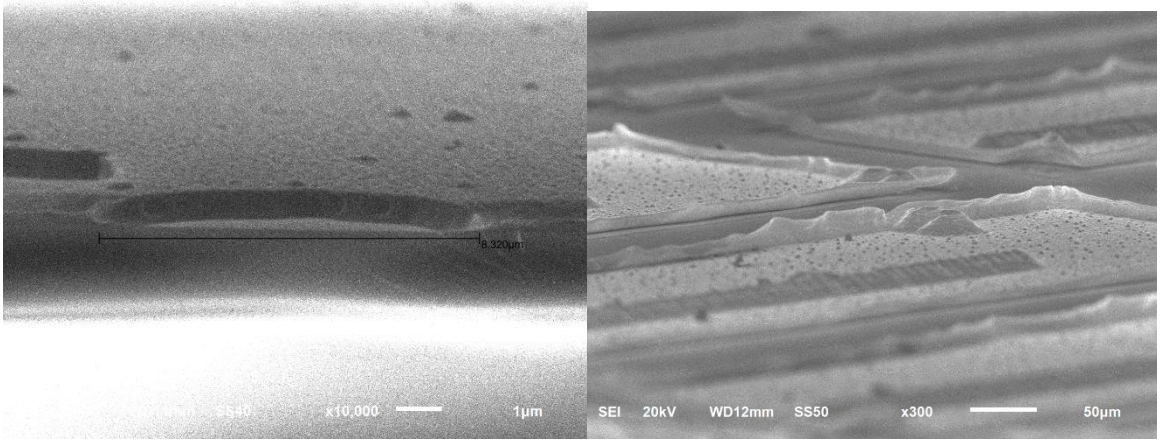
Образование в процессе травления твердого продукта реакции (LiF) вызывает трудности размерной обработки. В серии проведенных экспериментов было установлено, что травление в SF_6 носит как и предполагалось изотропный характер. Перед процессом методом магнетронного распыления формировалась маска из Ti толщиной 0,3; 0,5; 1 мкм. Качество маски до процесса не вызывало нареканий, не было вспучиваний, отслоений и шелушений, наблюдалась хорошая адгезия к $LiTaO_3$.

На рисунках 1 (а, б) представлены РЭМ изображения поверхности танталата лития с титановой маской до и после травления в течение 20 минут. Как видной, Ti не выдерживает процесса при такой мощности, края металла загибаются, маска шелушится, что не позволяет в точности переносить рельеф изначальной топологии, заданный маской.

Применение в качестве маски фоторезиста толщиной 2 мкм не позволило реализовать процесс травления из-за температурной неустойчивости маски. Рабочая температура T=280 °C, приводит к полному исчезновению маски в течении 3-5 минут травления, что является совершенно неприемлемым.

Наиболее приемлемых результатов удалось достичь с применением Al 0,5 мкм. Алюминий известен своей инертностью и устойчивостью к процессам траления во фторсодержащих газах. Однако и травление с маской из алюминия не лишено недостатков.

На рис. 2 (а, б) представлены РЭМ изображения поверхности $LiTaO_3$ с алюминиевой маской до и после травления в течение 20 минут. Маска формировалась жидкостным методом. На рис 2 (а) видно, что маска имеет достаточно большой положительный угол наклона, однако подбирая режимы эту проблему можно решить, добившись достаточно высокой степени анизотропии.



(а) (б)

Рис. 1. РЭМ изображения поверхности $LiTaO_3$ с маской Ti в плазме SF_6: T= 280 °C, W=250 Вт, P=210 Па, t=20 мин: а) до травления; б) после травления.

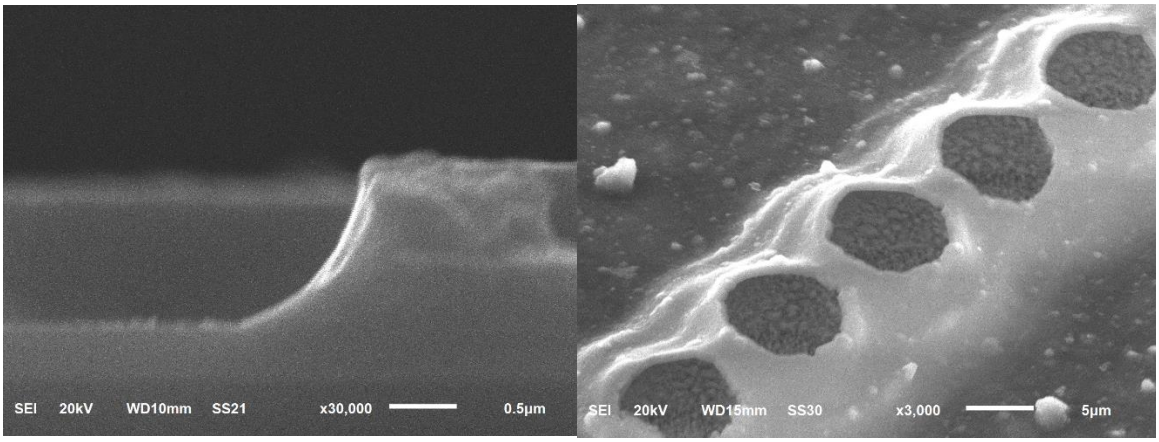


Рис. 2. РЭМ изображения поверхности $LiTaO_3$ с маской Al в плазме SF_6: T= 280 °C, W=250 Вт, P=210 Па, t=20 мин: а) до травления; б) после травления

Анализ морфологии поверхности, после процесса травления на глубину 2 мкм до снятия маски представлен на рис. 2 (б). Видно, что происходит вспучивание маски на высоту несколько микрон. Данный эффект, по-видимому, связан с образованием пористой пленки LiF.

Таким образом, можно с отметить, что процесс плазмохимического травления $LiTaO_3$ в SF_6 вызывает ряд технологических сложностей. Применение титановой и фоторезистивной маски не позволили получить сколь-нибудь приемлемых результатов при различных толщинах. Использование Al является перспективном, но не до конца отработанным технологически.

Автор выражает благодарность научному руководителю доктору физико-математических наук, профессору Бормонтову Евгению Николаевичу и консультанту кандидату химических наук Владимировой Людмиле Николаевне за помощь в подготовке материалов работы.

РАЗРАБОТКА ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ПРЕКУРСОРОВ ТИТАНА (III)

Кузин Е.Н.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047, Россия, Москва, Миусская пл., 9, e.n.kuzin@maul.ru

Разработка и производства современных высокотехнологичных устройств обуславливает необходимость разработки новых способов добычи или получения необходимых для их создания неорганических материалов. Одним из таких материалов является треххлористый титан – ценный катализатор (Циглера-Натта) для нужд полимерной промышленности [1], а также перспективное сырье для получения нанодисперсных аэрогелей диоксида титана [2] нашедших свое применение в производстве сенсибилизированных красителем солнечных батарей (dye sensitized solar cells (DSSC)) [3]. Кроме того, треххлористый титан хорошо показал себя в очистки сточных вод от растворенных органических веществ [4] и соединений хрома [5].

Хлорид титана (III) - дорогой и достаточно специфичный реагент, синтез которого ведут в достаточно жестких условиях (250 – 800 °C, давление, инертная атмосфера) [6]

В результате экспериментов было установлено, что водные растворы тетрахлорида титана по химическим свойствам в значительной мере отличаются от концентрированного $TiCl_4$. Была установлена возможность получения растворов треххлористого титана при взаимодействии металлического алюминия с водными растворами тетрахлорида титана (5 – 50 %).

Основной задачей данной работы являлась разработка технологии получения треххлористого титана в процессе термического восстановления водных растворов тетрахлорида титана алюминием.

Алюминиевые гранулы обрабатывались водными растворами тетрахлорида титана при поддержании заданной температуры. Концентрированный $TiCl_4$ при постоянном охлаждении и перемешивании растворяли в подкисленной воде (pH < 1.0).

Степень конверсии $TiCl_4$ в $TiCl_3$ оценивали титрованием раствора треххлористого титана бихроматом калия (реакция 1). Определение суммарного содержания металлов проводили на атомно-эмиссионном спектрометре с магнитной плазмой (СВЧ) «СпектроСкай».

$$K_2Cr_2O_7+6TiCl_3+14HCl \rightarrow 2CrCl_3+6TiCl_4+2KCl+7H_2O \quad (1)$$

Рис. 1. Влияние концентрации тетрахлорида титана на степень восстановления

В рамках проведенных экспериментов установлено, что степень восстановления тетрахлорида титана зависит от концентрации исходного раствора. Данные по содержанию $TiCl_3$ в полученных растворах представлены на графике (рис. 1). Как видно из данных рисунка 1, процесс

восстановления возможен в широком диапазоне концентраций $TiCl_4$ (водный раствор), что косвенно подтверждает наличие негидролизированных форм $TiCl_4$. Из данных рисунка 1 видно, что реакция восстановления наиболее интенсивно протекает в растворах с концентрацией 25 - 40 %. Полученные растворы стабильны и не разлагаются (гидролизуются/окисляются реакции 2 - 4) в течение месяца. Растворы с концентрацией свыше 40 % приобретали белый оттенок (разложение), а в растворах с концентрацией менее 25 % гидролиз начинался уже в процессе синтеза.

$$TiCl_3 + 3\ H_2O \rightarrow Ti(OH)_3 \downarrow + 3\ HCl \uparrow \quad (2)$$

$$2Ti(OH)_3 + 2\ H_2O \rightarrow 2H_4TiO_4 \downarrow + H_2 \uparrow \quad (3)$$

$$2Ti(OH)_3 + ½\ O_2 \rightarrow 2\ H_2TiO_3 \downarrow + H_2O \quad (4)$$

Отдельным фактором является воздействие температуры на стабильность растворов. Нагрев реакционной смеси свыше 105 ° С приводит к разложению образовавшегося треххлористого титана (реакции 2 - 4) и ускоренному гидролизу тетрахлорида титана (реакция 5).

$$TiCl_4 + 4\ H_2O \rightarrow 4\ HCl \uparrow + Ti(OH)_4 \downarrow \quad (5)$$

Процессы разложения треххлористого титана катализирует не только температура, но и рост pH среды за счет нейтрализации гидролизной соляной кислоты алюминием с образованием различных оксихлоридных форм.

Для оценки возможности дополнительного снижения стоимости получаемого реагента была сформулировано предположение, о возможности использования в качестве алюминиевого сырья, который по своей структуре представляет смесь на 95 % состоящую из алюминия (рис. 2.), с примесями стекла, стали и др. включений.

Рис. 2. Внешний вид отхода

По результатам эксперимента (40 % $TiCl_4$) было отмечено, что реакция восстановления протекала гораздо интенсивнее за счет более развитой поверхности отхода.

В результате проведенных исследований определены закономерности процесса восстановления водных растворов тетрахлорида титана металлическим алюминием Доказано, что основное влияние на процесс восстановления и стабильность полученных растворов оказывают температура и pH. Наибольший выход треххлористого титана характерен для растворов с исходной концентрацией $TiCl_4$ 25 – 40 %. Предложена технология получения треххлористого титана с использованием водных растворов тетрахлорида титана и отходов процесса мусоросжигания. Данная технология отличается повышенной экономичностью (использование отходов) и безопасностью за счет замены легко гидролизующегося при контакте с атмосферным воздухом концентрированного раствора тетрахлорида титана.

Список литературы:

1. Hasan, A. T. M. K., Fang, Y., Liu, B., Terano, M. Surface analytical approach to TiCl3-based Ziegler–Natta catalysts combined with microstructure analysis of polymer // Polymer 2010. V. 51, N. 16. P. 3627–3635.doi:10.1016/j.polymer.2010.05.053

2. Xue, B., Sun, T., Mao, F., Sun, L.-C., Yang, W., Xu, Z.-D., & Zhang, X. Facile synthesis of mesoporous core-shell TiO_2 nanostructures from $TiCl_3$ // Materials Research Bulletin 2011. V. 46, N. 9. P. 1524–1529. doi:10.1016/j.materresbull.2011.05.019

3. Barreiro, A. M., Pinheiro, G. K., Wesling, B. N., Müller, D., Scarabelot, L. T., de Souza, L. V., Rambo, C. R. Aerogel-Based TiO_2 Stable Inks for Direct Inkjet Printing of Nanostructured Layers // Advances in Materials Science and Engineering, 2020, 1–9. doi:10.1155/2020/4273097

4. Sabir Hussain, John Awad, Binoy Sarkar, Christopher W.K. Chow, Jinming Duan, Johnvan Leeuwen Coagulation of dissolved organic matter in surface water by novel titanium (III) chloride: Mechanistic surface chemical and spectroscopic characterization // Separation and Purification Technology. 2019. V. 213 P. 213-223.
5. Kuzin E.N., Chernyshev P.I., Vizen N.S., Krutchinina N.E. The Purification of the Galvanic Industry Wastewater of Chromium (VI) Compounds Using Titanium(III) Chloride // Russian Journal of General Chemistry. 2018. V. 88, №. 13. P. 2954–2957.
6. Лучинский Г.П. Химия титана. -М.: Издательство "Химия", 1971. - 471 с.

АТОМНО-СЛОЕВОЕ ОСАЖДЕНИЕ ТИТАН-ВАНАДИЕВЫХ ОКСИДНЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК И ИХ ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Максумова А.М.
Россия, ФГБОУ ВО Дагестанский государственный университет,
abay.maksumova2016@yandex.ru

Наноматериалы диоксида титана (TiO_2) широко используются для решения проблем экологии, хранения/преобразования энергии, изготовления сенсоров и т.д. [1]. Как материал оксид титана не токсичен, доступен, термически и химически стабилен. Как фотокатализатор оксид титана обладает значительной шириной запрещённой зоны, равной 3.0-3.4 эВ, что ограничивает его область активации ультрафиолетовой областью, которая составляет лишь небольшую часть (~3%) солнечного спектра [2]. Поэтому разработка активного в видимой области света диоксида титана является одной из ключевых задач в области фотокатализа полупроводников [3]. Легирование TiO_2 часто используется для смещения поглощения в направлении видимого света [3].

В данной работе пленки оксида титана, легированные ванадием ($Ti_xV_{1-x}O_y$), осаждали методом атомно-слоевого осаждения (АСО). Уникальность данного метода заключатся в возможности на атомарном уровне контролировать толщину и состав осаждаемых пленок. Пленки осаждали по схеме, предложенной на Рис. 1. Для этого в качестве прекурсоров использовали тетрахлорид титана ($TiCl_4$), оксотрихлорид ванадия ($VOCl_3$) и воду (H_2O). Осаждение пленок осуществлялось при 115°C в ходе циклически повторяющихся поверхностных реакций между $TiCl_4$, H_2O, $VOCl_3$ и H_2O (один АСО суперцикл).

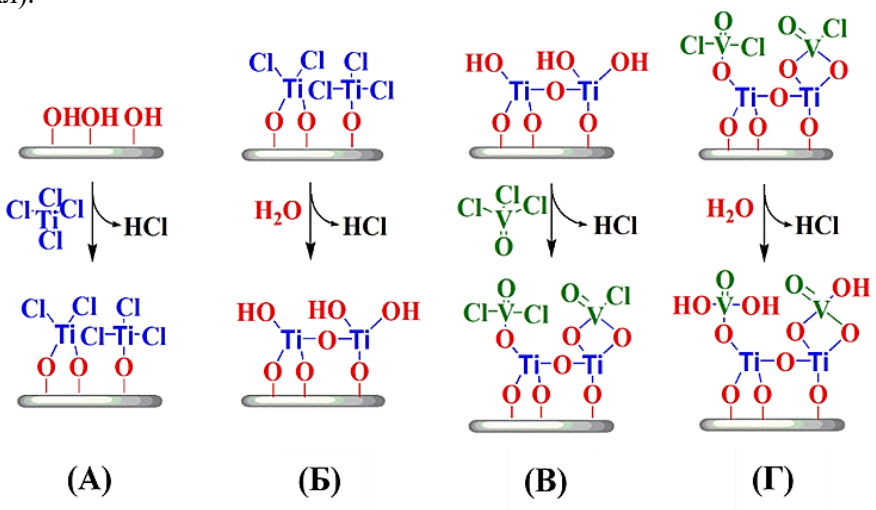


Рис. 1. Схема очередности подачи реагентов в цикле в процессе АСО $Ti_xV_{1-x}O_y$.

Элементный анализ полученных пленок показал содержание примесей хлора ниже чувствительности рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (~0.2 ат.%), что говорит об оптимальности выбранной химии осаждения. Концентрацию ванадия в получаемых пленках регулировали путем изменения количества субциклов $VOCl_3/H_2O$ в суперцикле. При этом получили два типа пленок с низким и высоким содержанием ванадия, $Ti_{0.9}V_{0.1}O_3$ и $Ti_{0.5}V_{0.5}O_3$, соответственно. Легирование позволило сузить ширину запрещенной зоны до 3.05 ($Ti_{0.9}V_{0.1}O_3$) и 2.85 эВ ($Ti_{0.5}V_{0.5}O_3$), что ниже значения 3.3 эВ для АСО TiO_2. Однако концентрация ванадия в полученных пленках оказалась ниже рассчитанных из правила смесей значений. Предположительно, это связано с поверхностной реакцией замещения/травлением атомов ванадия хлоридом титана в процессе

осаждения, что в упрощенном виде можно представить в виде реакции $1.5TiCl_4(г) + V_2O_5 \rightarrow 1.5TiO_2 + 2VOCl_3(г)$. Данная реакция термодинамически разрешима, так как $\Delta G_{115}{}^{o}{}_{C} = -26.6$ ккал/моль [4].

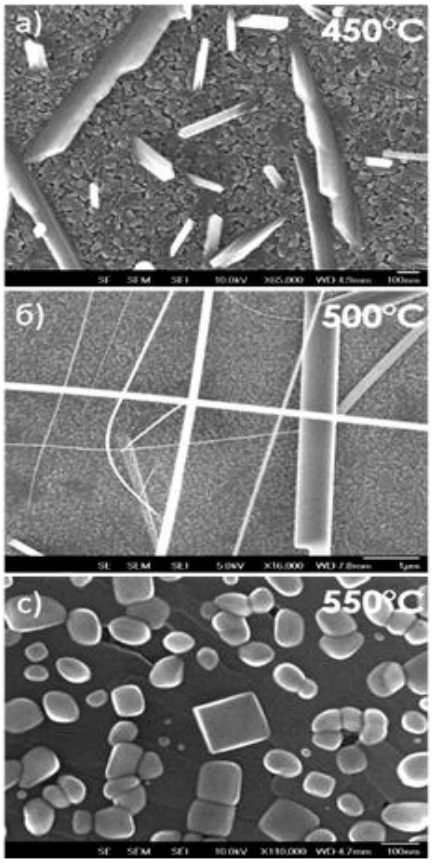


Рис. 2. РЭМ изображения поверхности пленки $Ti_{0.5}V_{0.5}O_3$ после отжига на воздухе в течении 2^x часов при а) 450 °C, б) 500 °C и с) 550 °C.

Помимо сплошных легированных пленок синтез полупроводниковых композитов, содержащих многокомпонентные или многофазные гетеропереходы, является эффективной стратегией разработки высокоактивных фотокаталитических систем [5]. В данной работе для синтеза гетероструктур TiO_2 - V_2O_5 проводили термическую обработку полученных $Ti_xV_{1-x}O_y$ пленок. При этом из фазовой диаграммы известно, что TiO_2 и V_2O_5 при температурах обработки не формируют сплавов или твердых растворов.

На Рис. 2 представлены изображения растрового электронного микроскопа (РЭМ) поверхности АСО пленки $Ti_{0.5}V_{0.5}O_3$ на кремниевой подложке после нагрева на воздухе при 450, 500 и 550 ºС. Отжиг при 450 ºС привел к образованию наноструктурированных покрытий, состоящих из нанонитей монокристаллического оксида ванадия (V_2O_5) и смешанных наноструктур оксидов титана и ванадия (Рис. 2а)). Обработка пленок при 500 ºС привела к значительному удлинению нанонитей V_2O_5 до десятков микрон и их сепарации от подложки (Рис. 2б)). А при 550 ºС нанонити V_2O_5 отсутствовали, вместо них поверхность подложки была равномерно покрыта наночастицами (Рис. 2с)). Предположительно, эти частицы имеют структуру ядро-оболочка, где ядром является диоксид титана, а оболочкой - оксид ванадия. Явление наноструктурирования при отжиге обусловлено целым рядом физико-химических факторов, среди которых: фазовая сепарация компонентов аморфной пленки, разница значений поверхностного натяжения оксидов, темплатный эффект TiO_2, а также высокая мобильность ванадия за счет относительно низкой температуры Таммана V_2O_5.

Полученные пленки могут найти применение в фотокатализе, современных устройствах для накопления энергии, электронике, медицине, в качестве активных материалов литий-ионных батарей, неорганических наноферментов, антиобрастающего покрытия и т.д.

Благодарности: Автор выражает благодарность научному руководителю - профессору, д.т.н. Абдулагатову Ильмутдину Магомедовичу и профессору Абдулагатову Азизу Ильмутдиновичу

(Ph.D.). За финансовую поддержку автор благодарит Фонд содействия научным инновациям (грант конкурса УМНИК-2019, Договор №15221ГУ/2020) и Государственное задание FZNZ-2020-0002.

Список литературы:
1. Noman M. T., Ashraf M. A., Ali A. Synthesis and applications of nano-TiO_2: a review // Environmental Science and Pollution Research. 2019. V. 26. № 4. P. 3262-3291.
2. Ren W. J., Ai Zh., Jia F., Zhang L., Fan X., Zou Zh. Low temperature preparation and visible light photocatalytic activity of mesoporous carbon-doped crystalline TiO_2 // Applied Catalysis B-Environmental. 2007. V. 69. № 3-4. P. 138-144.
3. Lebedev M. S., Khmel S. Ya., Lyulyukin M. N., Petukhova D. E., Barsukov A. V. Low-temperature fabrication of SiOx-TiO_2 core-shell nanowires for photocatalytic application // Vacuum. 2019. V. 165. P. 51-57.
4. HSC Chemistry. 2020: p. Version 10.0
5. Marschall, R., Semiconductor Composites: Strategies for Enhancing Charge Carrier Separation to Improve Photocatalytic Activity. Advanced Functional Materials, 2014. 24(17): p. 2421-2440.

ОЦЕНКА РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ СОЕДИНЕНИЙ НЕОДИМА

Мельник Ф.
Россия, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», filippmelnic@gmail.com

Неодим – основной компонент мощных магнитов Nd-Fe-B. Соединения неодима используются в производстве стекол для лазеров, диэлектрических покрытий, катализаторов синтеза в нефтепромышленности, а также перспективных керамических материалов (манганитов, кобальтитов).

Синтез соединений проводят в основном из оксида неодима Nd_2O_3, однако представляет интерес использование предположительно более реакционноспособного карбоната неодима – продукта переработки группового редкоземельного концентрата (ГРЗК).

Исследование реакционной способности соединений для целенаправленного управления реакцией имеет фундаментальное и прикладное значение.

Для оценки реакционной способности соединений неодима применена методика оценки энергии состояния кристаллической решетки соединений (ЭСКР) по данным рентгеноструктурного анализа (РСА) [1], разработанная в НИТУ «МИСиС», в основе которой лежит уравнение:

$$\Delta E_\Sigma = \Delta E_d + \Delta E_s + \Delta E_\varepsilon = K \cdot E_{реш} + 6 \cdot V_{mol} \cdot E_{пов} \cdot (D_i^{-1} - D_0^{-1}) + 1{,}5 \cdot V_{mol} \cdot E_{ю} \cdot (\varepsilon_i^2 - \varepsilon_0^2),$$

где ΔE_d – доля энергии, затраченная на изменение межплоскостных расстояний кристаллической решетки;

ΔE_s – доля энергии, запасенная в виде образованной поверхности областей когерентного рассеивания;

ΔE_ε – доля энергии, запасенная в виде микродеформаций;

K – коэффициент пропорциональности;

$E_{реш}$ – энергия кристаллической решетки соединения, кДж/моль;

$E_{пов}$ –удельная поверхностная энергия соединения, Дж/м^2;

$E_{ю}$ – модуль Юнга, Па;

V_{mol} – молярный объем, см^3/моль;

D_i, D_0 – размер блоков когерентного рассеивания, см;

ε_i, ε_0 – среднеквадратичные микродеформации материала, дол. от ед.

Объект исследования – образцы карбоната неодима, полученные по технологии действующего производства и НИТУ «МИСиС» [2], имеющих фазовый состав $Nd_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O$ и $Nd_2(CO_3)_3 \cdot 2{,}5H_2O$ соответственно, а также оксиды неодима – продукты прокаливания карбонатов.

Исследованием установлены морфологические особенности образцов карбоната неодима (рис.1). Результаты расчета энергии структурных изменений исследуемых соединений и исходных данных для их расчета, приведены в табл. 1 и 2.

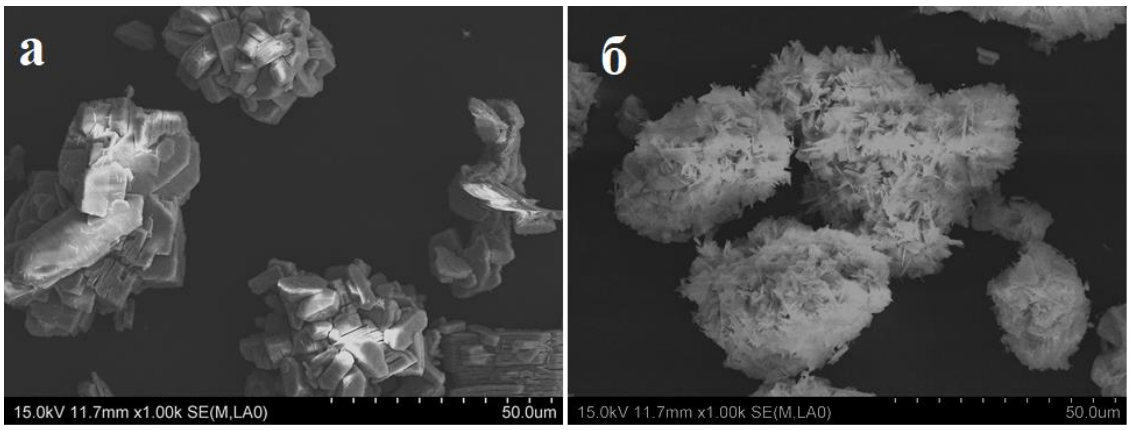


Рис. 1. – Микрофотографии карбоната неодима, увеличение x1000, а) $Nd_2(CO_3)_3$•$8H_2O$, полученный по технологии ведущего предприятия, б) $Nd_2(CO_3)_3$•$2{,}5H_2O$, полученный по технологии НИТУ «МИСиС»

Табл. 1 – Результаты расчета энергии структурных изменений

№	Соединение	ΔE_d	ΔE_s	ΔE_ε	$\Delta E_{s+\varepsilon}$	ΔE_Σ
		кДж/моль				
1	$Nd_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O$	74,23	22,13	0,038	22,17	96,40
2	$Nd_2(CO_3)_3 \cdot 2{,}5H_2O$	384,28	84,26	0	84,26	432,54
3	Nd_2O_3	394,61	4,08	0,015	4,10	398,70
4	Nd_2O_3	388,20	3,80	0,005	3,80	392,01

Примечание: Для Nd_2O_3, $Nd_2(CO_3)_3$•$8H_2O$ и $Nd_2(CO_3)_3$•$2{,}5H_2O$ энергия $E_{реш}$ определена методом Ферсмана при допущении, что данные гидрокарбонаты - координационные оксиды.

Табл. 2 – Исходные данные для расчета энергии структурных изменений

№	Соединение	Период решетки, Å			V_{mol}, Å^3	ОКР, Å	ε,%	$E_{реш}$, кДж/моль	$E_{ю}$, кДж/см^3	$E_{пов}$, Дж/м^2
		a	b	c						
1	$Nd_2(CO_3)_3$• $8H_2O$	8,889	9,443	16,892	211,70	728	0,09	82066,19	123,34	1,27
2	$Nd_2(CO_3)_3$• $2{,}5H_2O$	6,254	9,417	15,602	177,06	162	0,05	69749,29	123,34	1,28
3	Nd_2O_3	3,829	3,829	5,997	46,48	670	0,12	12654,42	176,02	0,98
4	Nd_2O_3	3,830	3,829	5,997	46,48	720	0	12654,42	176,45	0,98

Примечание – Стандартные периоды кристаллической решетки взяты из источников [3-4].

Из таблицы 1 видно, что образцы 3 и 4, оксиды неодима, полученные прокаливанием карбонатов неодима, идентичны по энергии структурных изменений. При этом образцы 2, 3 и 4 характеризуются близкими значениями энергии ΔE_d. Тогда как только образец 2 имеет максимальную энергию ΔE_s 84,26 кДж/моль, что в 22 раза превосходит энергию ΔE_s полученного из него оксида. С учетом ранних исследований, реакционная способность вещества в большей мере определяется величиной ΔE_s.

Таким образом, установлена перспективность синтеза соединений из карбоната неодима, получаемому по способу, запатентованному в НИТУ «МИСиС».

Автор выражает благодарность научному руководителю профессору д.т.н. Богатыревой Елене Владимировне и д.т.н Ермолову Александру Германовичу.

Список литературы:

1. Богатырева Е.В. Эффективность применения механоактивации. – М.: – Изд. дом НИТУ «МИСиС», 2017. – 334 с.

2. Богатырева Е.В., Мельник Ф., Ермилов А.Г. и др. Способ получания карбонатов редкоземельных элементов //Патент РФ № 2 729 573. –2020. – бюллетень №22
3. B. Valina, J.D. Rodriguez-Blanco, Andrew P. Brown. The role of amorphous precursors in the crystallization of La and Nd carbonates //The royal society of chemistry. –2015. – Nanoscale. –Т. 7, – С. 12166-12279
4. Material Project // Structure of neodymium oxide. [Электронный ресурс]. – URL: https://www.materialsproject.org/materials/mp-2763/ (дата обращения 09.10.20).

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ДИСПЕРСНОГО СОСТАВА КОЛЛОИДНОЙ МЕДИ

Митягин Д.О.

Россия, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», mityagin.danya@gmail.com

Литий-ионный аккумулятор — тип электрического аккумулятора, который распространён в современной бытовой электронной технике и находит своё применение в различных энергетических системах. Это самый популярный тип аккумуляторов в таких устройствах, как сотовые телефоны, ноутбуки, цифровые фотоаппараты и видеокамеры. Стандарт производства литий-ионных батарей, а также всех её составляющих, установлен Международной Энергетической Комиссией (МЭК) «ГОСТ Р 57153-2016/IEC/TS 62607-4-1:2014». Одним из элементов литий-ионного аккумулятора является токосъёмник – электрический элемент, предназначенный для создания электрического контакта оборудования с контактной сетью. Эти элементы имеют металлическое покрытие, которое можно создать на токосъёмниках различными способами. Одним из таких способов является использование чернил, включающих в свой состав дисперсии различных металлов. Существует различное множество производителей подобных чернил («Applied Nanotech », «FAN» и др.). В данной работе более подробно рассматриваются данные чернила на основе дисперсии меди, а также способ их получения.

Для синтеза наночастиц меди был выбран метод термического разложения формиата меди и его комплекса с диэтиламином. Для получения формиата меди использовался раствор кристаллогидрата сульфата меди $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и раствор карбоната натрия Na_2CO_3. Приготовленные растворы объёмом 50 мл смешивали для получения карбоната меди. Для отделения осадка раствор фильтровали под вакуумом, используя установку, состоящую из воронки Бюхнера. Осадок карбоната меди переносили в колбу для промывания с применением декантации: заливали дистиллированной водой и взбалтывали его при помощи стеклянной палочки. После отстаивания жидкость осторожно сливали, но так, чтобы осадок оставался в колбе. К оставшемуся в колбе осадку снова приливали промывную воду и повторяли сливание жидкости. К карбонату меди порционно добавляли концентрированную муравьиную кислоту при тщательном перемешивании. В результате реакции осадок растворяется, образовывается формиат меди синего цвета. С целью получения аминного комплекса полученный формиат меди смешивали с диэтиламином. По данным синтезированный комплекс формиата меди с диэтиламином разлагается при температуре 120 ºС.

Далее полученный комплекс смешивали со спиртом в следующем соотношении :

Осадок карбоната меди – 0,5 г; Муравьиная кислота – 1,5 г; Диэтиламин – 1г; Спирт – 47 г.

После чего определялся размер частиц меди в полученном комплексе в зависимости от температуры. Размер частиц меди был установлен с помощью динамического светорассеяния. Для этого сначала были определены основные параметры среды (Диэтиламин + муравьиная кислота + спирт), после чего были исследованы размеры частиц меди в среде.

При температуре 25 ºС были получены результаты, представленные на рисунке 1. По этим данным можно сделать вывод о том, что в ходе эксперимента была получена медь преимущественно с размером частиц 11,8 нанометров. В дальнейшем исследовании подобраны условия для хранения и транспортировки данной дисперсии во избежание агломерации.

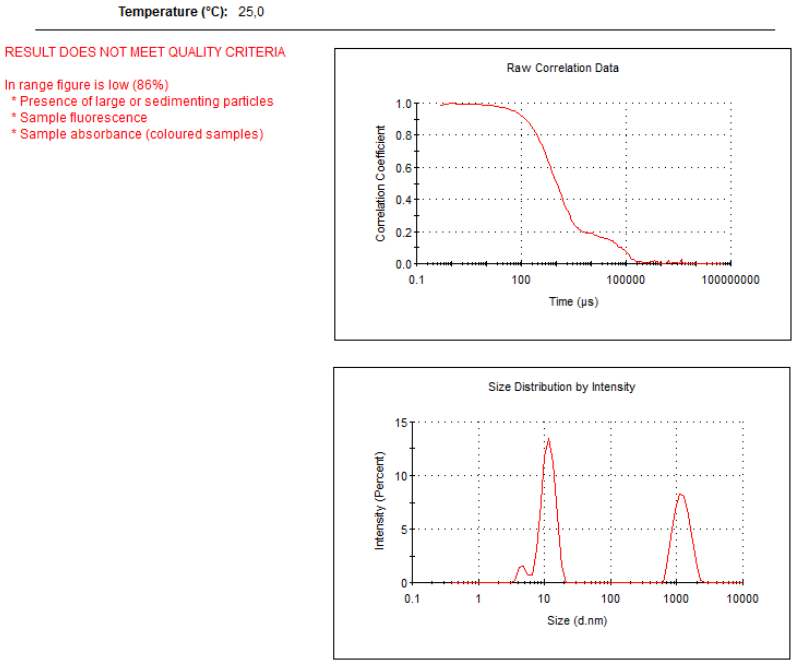


Рис. 1. – Размер частиц полученной меди.

Список литературы:
1. Евстифеев Е.Н., Новикова А.А. Получение наночастиц меди термическим разложением комплекса формиата меди с триэтиламином // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2017. – № 9. – С. 135-139.
2. Q.-L. Zhang, Z.-M. Yang, B.-J. Ding, X.-Z. Lan, Y.-J. Guo. Preparation of copper nanoparticles by chemical reduction method using potassium borohydride. Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2010. Vol.20. No.1. P.240-244.
3. R. Prucek, L. Kvitek, A. Panaek, L. Vanurova, J. Soukupova, R. Zboil, D. Janik. Polyacrylate-assisted synthesis of stable copper nanoparticles and copper (I) oxide nanocubes with high catalytic efficiency. Journal of Materials Chemistry. 2009. Vol.19. No.44. P.8463-8469.

ВЛИЯНИЕ РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ НА МИКРОСТРУКТУРУ, МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И БИОДЕГРАДАЦИЮ СПЛАВОВ Mg-6%Ag И Mg-10%Gd

Темралиева Д.Р.
Россия, ИМЕТ РАН, НИТУ «МИСиС», diana4-64@mail.ru

Сочетание хорошей биосовместимости и приемлемых механических свойств сделало магниевые сплавы одной из наиболее популярных групп материалов для биорезорбируемых имплантатов. При этом в последние годы исследования все больше направляются на разработку медицинских магниевых сплавов, которые, помимо хорошей биосовместимости, также обладают дополнительными функциональными свойствами. Эти свойства являются результатом грамотного выбора легирующих элементов в сочетании с подходящей скоростью деградации. Таким способом можно разработать сплав, обладающий, например, антибактериальной активностью или противоопухолевым действием. В настоящей работе было изучено влияние равноканального углового прессования (РКУП) на структуру, текстуру, а также механические и коррозионные свойства магниевых сплавов Mg-6,0%Ag и Mg-10,0%Gd, которые являются привлекательными кандидатами для лечения пациентов с онкологическими заболеваниями.

Исследуемые сплавы Mg-6,0(вес.)%Ag и Mg-10,0(вес.)%Gd были получены плавкой в индукционной печи, а затем гомогенизированы (425 °C в течение 16 ч для Mg-6,0%Ag и 525 °C в течение 8 ч для Mg-10,0%Gd). Далее слитки были экструдированы при температуре гомогенизации для получения заготовок необходимой формы и снова отожжены в течение 2 и 1 ч для сплавов Mg-6,0%Ag и Mg-10,0%Gd, соответственно. РКУП (маршрут Bc, угол пересечения каналов 120°) проводилось с понижением температуры с 425 до 300 °C (шаг 25 °C) и увеличением общего количества проходов до 12.

Исследование микроструктуры выявило наличие в обоих сплавах после отжига зерен пересыщенного твердого раствора без следов второй фазы. Средний размер зерна в исходном состоянии составлял 70,9 ± 4,0 мкм для сплава Mg-6,0%Ag и 70,8 ± 4,0 мкм для сплава Mg-10,0%Gd. РКУП привело к существенному измельчению микроструктуры обоих сплавов. Размер зерна уменьшился до ~2-3 мкм в случае сплава Mg-6,0%Ag и до ~1-2 мкм в случае сплава Mg-10,0%Gd. Следует отметить, что РКУП, проводимое при повышенных температурах с охлаждением заготовок при комнатной температуре, привело также к выпадению частиц второй фазы в обоих сплавах. В сплаве Mg-6,0%Ag наблюдалось выделение частиц второй фазы размером ~500-600 нм, расположенных в основном по границам зерен. В сплаве Mg-10,0%Gd выделение частиц второй фазы размером ~400-500 нм наблюдалось в основном в тройных стыках зерен. Для определения стехиометрического состава выпавших частиц и определения их объемной доли до и после деформации был проведен рентгенофазовый анализ сплавов (Рис. 1).

Исследование сплава Mg-6,0%Ag в исходном состоянии показало, что после закалки сплав полностью находится в однофазном состоянии, представленном пересыщенным твердым раствором серебра в магнии. В сплаве же Mg-10,0%Gd было обнаружено ~1,9% второй фазы, идентифицированной как $Mg_{46}Gd_9$. Согласно нашему анализу, эта фаза имела гранецентрированную кубическую решетку (пространственная группа $F4\bar{3}m$). В более ранних исследованиях соединение с примерно таким же стехиометрическим составом уже было идентифицировано как Mg_5Gd [1]. Кроме того, согласно литературным данным, присутствие этого соединения (Mg_5Gd) также было идентифицировано в Mg-10,0%Gd после старения [2]. Можно предположить, что в нашем случае эта фаза образовалась в процессе экструзии перед отжигом и не успела до конца раствориться во время отжига. После РКУП объемная доля частиц фазы $Mg_{46}Gd_9$ (Mg_5Gd) составила ~18,6%. Исследование же сплава Mg-6,0%Ag после РКУП также показало наличие частиц второй фазы с объемной долей ~9%. Данная фаза была идентифицирована как $Mg_{54}Ag_{17}$ (пространственная группа Immm), что хорошо согласуется с литературными данными [3-4].

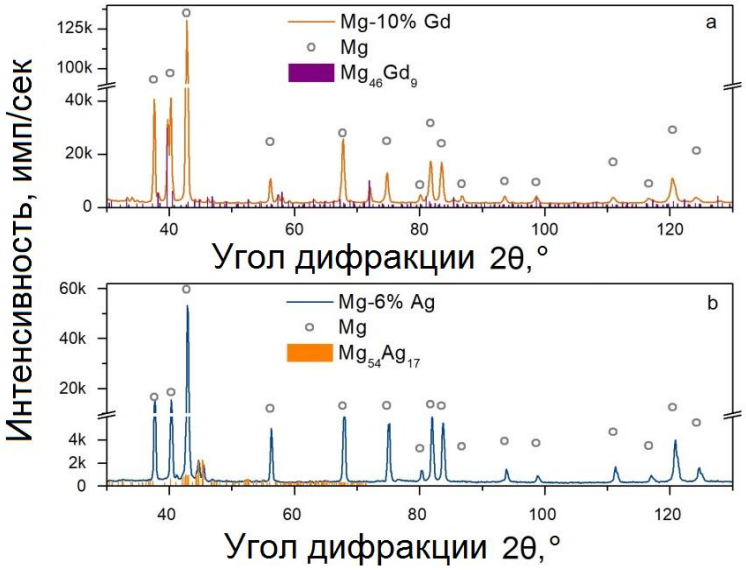


Рис. 1 – Результаты рентгенофазового анализа сплавов Mg-10,0% Gd (a) и Mg-6,0% Ag (b) после РКУП (фаза $Mg_{46}Gd_9$ идентична фазе Mg_5Gd)

Исследование механических характеристик сплавов показало, что РКУП сплава Mg-6,0%Ag привело к уменьшению его предела прочности (σ_B) и условного предела текучести ($\sigma_{0,2}$) с 162 ± 3 и 239 ± 1 МПа в исходном состоянии до 44 ± 6 и 224 ± 5 МПа, соответственно. В то же время относительное удлинение (δ) сплава после РКУП увеличилось до 30,6 ± 3,0% по сравнению с 16,0 ± 0,3% в исходном состоянии. Напротив, РКУП сплава Mg-10,0%Gd привело к повышению характеристик прочности и пластичности. Соответствующие значения $\sigma_{0,2}$, σ_B и δ выросли с 123 ± 7 МПа, 185 ± 4 МПа и 13,2 ± 1,7% в исходном состоянии до 211 ± 1 МПа, 258 ± 2 МПа и 18,0 ± 3,6% после РКУП. При этом изменения прочности и пластичности обусловлены структурно-текстурными трансформациями, происходящими в сплавах в процессе РКУП.

Результаты исследования биодеградации сплавов показывают, что изменения микроструктуры и фазового состава, происходящие в результате РКУП, приводят к увеличению скорости деградации обоих сплавов. Так скорость деградации сплава Mg-6,0%Ag после РКУП выросла до 3,74 ± 0,56 мм/год по сравнению с 0,43 ± 0,10 мм/год в исходном состоянии. В случае сплава Mg-10,0%Gd наблюдалось увеличение скорости деградации с 0,15 ± 0,04 мм/год в исходном состоянии до 2,19 ± 0,78 мм/год после РКУП. При этом осмотр поверхности образцов после испытаний показал неравномерность деградации сплава Mg-6,0%Ag как в исходном состоянии, так и (особенно) после РКУП. Образцы отожженного сплава Mg-6,0%Ag действительно демонстрировали признаки локализации деградации, но, в отличие от состояния после РКУП, точечная коррозия не имела сквозного характера. В случае сплава Mg-10,0%Gd неравномерная деградация наблюдалась только в образцах после РКУП. Для отожженного сплава наблюдались лишь незначительные признаки локализации коррозии. При этом наблюдаемый рост скорости биодеградации обоих сплавов после РКУП обычно рассматривается как нежелательный эффект, который ставит под сомнение полезность этой обработки для применения рассматриваемых сплавов в медицинских имплантатах. Однако для применения в качестве терапии онкологических пациентов ситуация совершенно иная. Здесь биорезорбируемый имплантат используется не только как механически прочный каркас, но также выполняет дополнительную функцию в качестве терапевтического агента, локально подавляющего рост и пролиферацию опухолевых клеток. Следует отметить, что рост скорости деградации все еще относительно умеренный, что в долгосрочной перспективе хорошо переносится здоровой тканью.

Автор выражает благодарность научному сотруднику лаборатории № 18 ИМЕТ РАН, к.т.н. Н.С. Мартыненко и своему научному руководителю проф., д.т.н. С.В. Добаткину.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (Грант № 18-45-06010).

Список литературы:

1. M.L. Fornasini, P. Manfrinetti, K.A. Gschneidner. $GdMg_5$: a complex structure with a large cubic cell // Acta Cryst., 1986, 42 (2), 138 – 141. https://doi.org/10.1107/S0108270186097019

2. M.R.S. Campos, C. Blawert, C.L. Mendis et al. Effect of heat treatment on the corrosion behavior of Mg-10Gd alloy in 0.5% NaCl solution // Front. Mater., 2020. https://doi.org/10.3389/fmats.2020.00084

3. D. Tie, F. Feyerabend, W.-D. Müller et al. Antibacterial biodegradable Mg-Ag alloys // Eur. Cells Mater., 2013, 25, 284 – 298. DOI: 10.22203/eCM.v025a20

4. K. Bryła, J. Horky, M. Krystian et al. Microstructure, mechanical properties, and degradation of Mg-Ag alloy after equal-channel angular pressing // Mater. Sci. Eng. C, 2020, 109, 110543. https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.110543

УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ η-ФАЗЫ В ПРОЦЕССЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НАНОПОРОШКОВ СИСТЕМЫ WC-Co

Терентьев А.В.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, terentev.alxndr@yandex.ru

Наноразмерные порошки находят применение в качестве основы для многих создаваемых наноструктурных материалов. Повышение механических свойств и эксплуатационных характеристик инструментальных твердых сплавов представляется одним из главных направлений использования нанопорошков.

Нанопорошки системы WC-Co получаемые на основе карбида вольфрама [1], имеющие средний размер 40-60 нм в большей степени склонны к взаимодействию с кислородом воздуха, в сравнении с порошками микронного размера.

В процессе спекания взаимодействие кислорода с углеродом приводит к обеднению материала по углероду и, как следствие, образованию двойных карбидов (η-фаз). Наличие в твердом сплаве η-фаз приводит к ухудшению механических свойств, поэтому важно изучить условия их формирования и стремиться к уменьшению их содержания в материале.

Объектом исследования выступают нанопорошки системы WC-Co, с различным содержанием общего углерода, превышающим стехиометрическое значение (5,88%, 5,99%, 6,36% и 6,66%), а также содержат некоторое количество кислорода (0,6-0,8% масс).

Для исследования процесса образования η-фаз были использованы три различных технологических процесса, изотермическая выдержка в восстановительной атмосфере водорода,

жидкофазное вакуумное спекание и твердофазное электроимпульсное спекание. Все компактные материалы были исследованы методом РФА.

Изотермическая выдержка в атмосфере водорода при различных температурах (950, 1050, 1150, 1200 и 1300°С) показала, что в области низких температур наблюдается образование фазы Co_6W_6C, пиковое значение которой приходится на температуру 1150°С в сочетании с низким содержанием свободного углерода. При температуре 1300°С практически весь объем материала представлен фазами Co_6W_6C, Co_3W_3C и Co_2W_4C. Во всех случаях наблюдается преобразование η-фазы. При этом, в низкотемпературной области (950°С) образуется незначительное количество η-фазы, а в случае наибольшего содержания свободного углерода и при 1050°С. Кроме того, при низком содержании свободного углерода преобладает фаза Co_6W_6C, максимальное количество образуется при 1150°С, а в случае повышенного содержания свободного углерода при этой же температуре доминирует фаза Co_3W_3C.

Жидкофазное вакуумное спекание производилось при температуре 1430°С и времени выдержки 1 час. Для образцов спеченных в вакууме результаты РФА показали, что при малом количестве свободного углерода присутствует небольшое количество η-фазы, а с увеличение свободного углерода приводит к её исчезновению.

Твердофазное спекание по технологии ЭИПС осуществлялось при температурах 1050, 1100, 1150°С, также были получены образцы, прошедшие дополнительную выдержку при температуре 1150°С в течение 10 и 80 минут. Данный вид спекания позволил получить наилучшие результаты. Компактные материалы, полученных по технологии ЭИПС, согласно данным РФА, характеризуются отсутствием η-фазы. В случае последующей выдержки в течении 10 и 80 мин также не наблюдается образование η-фаза, но происходит значительный рост зерен карбида вольфрама.

Полученные данные позволяют сделать вывод, что свободный углерод оказывает положительное влияние на процесс спекания, взаимодействие с содержащимся в порошке кислородом приводит к уменьшению образования η-фаз вплоть до полного их исчезновения.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19-03-00653.

Список литературы:

1. Благовещенский Ю.В., Самохин А.В., Цветков Ю.В., Алексеев Н.В., Мельник Ю.И., Корнев С.И. Патент РФ № 2349424.18.10.2007. Способ получения порошков на основе карбида вольфрама.

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МИКРОПОРОШКОВ СИСТЕМЫ W-Cu СО СФЕРИЧЕСКОЙ ФОРМОЙ ЧАСТИЦ ИЗ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ КОМПОНЕНТОВ

Фадеев А.А.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, fadeev@imet.ac.ru

Анализ современных исследований в области изготовления материалов с субмикронной и нанокристаллической внутренней суструктурой говорит о том, что актуальной задачей является разработка подходов к формированию данных структур в тяжелых вольфрамовых сплавах системы W-Cu, нашедших широкое применение в различных технических приложениях [1-2]. Одними из них являются интенсивно развивающиеся в последнее время технологии аддитивного производства (АП) металлических изделий, в частности использующие в качестве материалов композитные микропорошки со сферической формой частиц. Субмикронная и нанокристаллическая внутренняя структура в таких порошковых материалах должна значительно расширить эксплуатационные характеристики изделий на их основе.

Одним из способов получения композитных микропорошков металлов, а также их неорганических соединений со сфферической формой частиц и внутренней субмикронной или наноструктурой является их получение в термической плазме электродугового разряда, который включает проведение процессов плазмохимического синтеза нанопорошков, гранулирования нанопорошкового продукта с последующей плазменной сфероидизации полученных гранул микронного диапазона размеров [3].

Универсальным способом получения нанопорошков металлов, их неорганических соединений и композиций является их синтез в термической плазме электрических разрядов, в частности плазме дугового разряда в контролируемой газовой атмосфере – инертной, восстановительной или окислительной [4-6]. Синтез композитных нанопорошков системы W-Cu

(состава ВМ-20) в потоке водородсодержащей термической плазмы электродугового плазмотрона реализуется при восстановлении смеси порошка оксида вольфрама (VI) и меди с использованием реактора струйного типа на установке плазмохимического синтеза нанопорошков ИМЕТ РАН. В результате экспериментальных исследований изменялись следующие технологические параметры процесса плазмохимического синтеза: полезная мощность плазмотрона в диапазоне от 6 до 9,2 кВт, расход плазмообразующего газа (смеси аргона, азота и водорода) в диапазоне от 1,5 до 2,5 $м^3$/ч, энтальпия потока плазмы в диапазоне от 3 до 6,2 кВтч/$м^3$. Расход исходной смеси оставался постоянным и составлял 3 г/мин. По результатам электронной микроскопии конечный продукт плазмохимического синтеза состоит из наночастиц с размером в диапазоне от 10 до 250 нм (Рис. 1*а*). Удельная поверхность полученных порошков находится в диапазоне от 3,5 до 4,5 $м^2$/г, что соответствует среднему размеру наночастиц 80 нм. Наночастицы имеют преимущественно сферическую форму со структурой «вольфрамовое ядро с медной оболочкой» (Рис. 1*б*).

При использовании метода распылительной сушки суспензии на основе композитных наночастиц системы W-Cu, полученных на стадии плазмохимического синтеза, на установке Buchi Mini Spray Dryer B-290 проведён процесс получения стойких к механическому разрушению нанопорошковых микрогранул с их последующей ситовой классификацией и выделением фракции «+25-63» мкм (Рис. 2). Значение насыпной плотности полученных нанопорошковых микрогранул составляет 3,9 г/$см^3$.

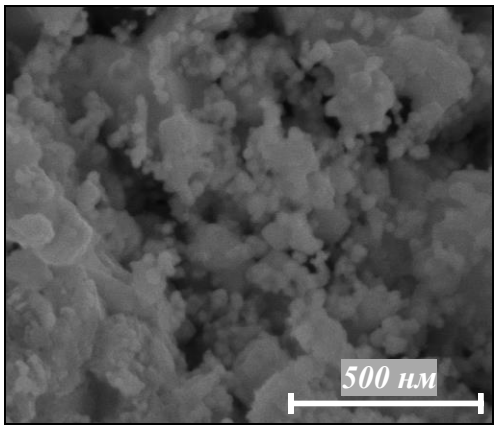


Рис.1*а*. РЭМ-изображение композитного нанопорошка системы W-Cu, полученного на установке плазмохимического синтеза ИМЕТ РАН.

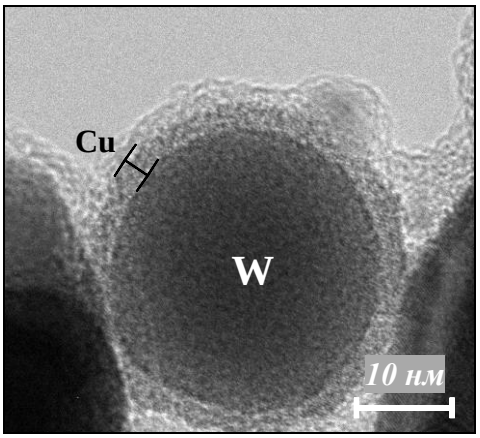


Рис.1*б*. ПЭМ-изображение композитного нанопорошка системы W-Cu, полученного на установке плазмохимического синтеза ИМЕТ РАН.

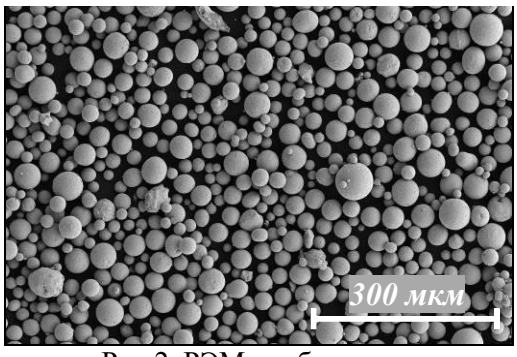


Рис.2. РЭМ-изображение нанопорошковых микрогранул «+25-63» мкм, полученных методом распылительной сушки.

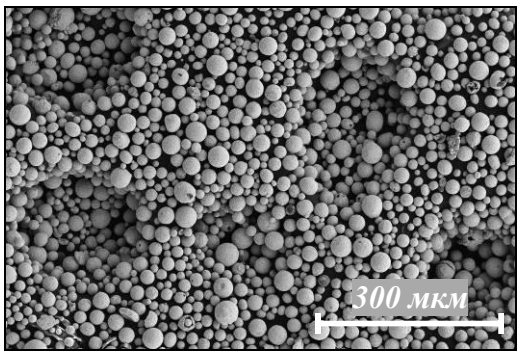


Рис.3. РЭМ-изображение сфероидизированного микропорошка системы W-Cu, полученного на установке плазменной сфероидизации порошковых материалов ИМЕТ РАН.

Процесс плазменной сфероидизации нанопорошковых микрогранул системы W-Cu фракции «+25-63» мкм осуществлен на установке плазменной сфероидизации порошковых материалов ИМЕТ РАН в термической плазме электродугового разряда на основе аргона. В результате экспериментальных исследований изменялись следующие технологические параметры процесса

плазменной сфероидизации: полезная мощность плазмотрона в диапазоне от 1,15 до 9,7 кВт, расход плазмообразующего газа в диапазоне от 1,5 до 3 $м^3$/ч, энтальпия потока плазмы в диапазоне от 0,4 до 3,7 $кВтч/м^3$. Расход обрабатываемого материала оставался постоянным и составлял 6 г/мин. По результатам электронной микроскопии обработанные в плазме частицы имеют преимущественно сферическую форму со степенью сфероидизации более 95% (Рис. 3). В зависимости от интенсивности плазменной обработки значение насыпной плотности продукта изменяется в диапазоне от 4,3 до 7,5 $г/см^3$.

Автор выражает благодарность академику Цветкову Ю.В., сотрудникам лаборатории ИМЕТ РАН №16 Самохину А.В., Алексееву Н.В., Синайскому М.А. за помощь в постановке задачи и проведении исследований.

Работа выполнена в рамках бюджетной тематики (Госзадание 075-00947-20-00).

Список литературы:

1. Чувильдеев В.Н., Москвичева А.В., Нохрин А.В., Баранов Г.В., Благовещенский Ю.В., Котков Д.Н., Лопатин Ю.Г., Белов В.Ю. Сверхпрочные нанодисперсные вольфрамовые псевдосплавы, полученные методами высокоэнергетической механоактивации и электроимпульсного плазменного спекания. Доклады академии наук, 2011, т. 436, №4. — С. 478–482.
2. Качалин Н.И., Малинов В.И., Баранов Г.В. и др. Псевдосплавы вольфрам-медь в качестве дугогасительных контактов для современных элегазовых выключателей – Заготовительные производства в машиностроении, 2007, №1, с. 26-41.
3. Патент РФ № 2 707 455, 26.11.2019.
4. Цветков Ю.В., Панфилов С.А. Низкотемпературная плазма в процессах восстановления. М., Наука, 1980.
5. Туманов Ю.Н. Плазменные, высокочастотные, микроволновые и лазерные технологии в химико-металлургических процессах. 2010, Физматлит, 968 с.
6. Фадеев А.А., Самохин А.В., Алексеев Н.В., Цветков Ю.В. Получение композитных нанопорошков W–Ni–Fe в термической плазме дугового разряда. Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. — 2013. — № 2(2). — С. 66–71.

ВЛИЯНИЕ НАНОРАЗМЕРНОГО ОКСИДА ЖЕЛЕЗА НА КОНВЕРСИЮ КОРМА В ЖИВОТНОВОДСТВЕ И ПТИЦЕВОДСТВЕ

Федотов М.А.

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

Наночастицы в силу своих физических особенностей – ультрамалых размеров и большой удельной поверхности – обладают множеством полезных свойств, таких как повышенная каталитическая активность, способность проникать через мембраны клеток, биодоступность, низкая токсичность и др. Эти особенности позволяют изготавливать на основе наноматериалов биологически активные препараты, которые могут с успехом применяться в различных областях сельского хозяйства для увеличения эффективности производства [1]. Основой для таких препаратов являются суспензии наночастиц металлов и неметаллов, выступающих в роле микроэлементов [2]. Использование таких наноэлементов в птицеводстве и кормопроизводстве позволяет увеличить эффективность сельскохозяйственного производства и улучшить качество продукции. Выступая в роли катализаторов, наночастицы железа и других элементов усиливают обмен веществ организмов растений и животных, что приводит к ускоренному набору массы животных, а также способствует повышению естественной резистентности организма. По показателям биодоступности и токсичности такие препараты существенно превосходят аналоги на основе солей металлов.

Объектом исследования является влияние суспензии порошка железа и его оксидов на показатели потребления корма в животноводстве и птицеводстве.

Железосодержащая часть порошка имеет в своем составе металлическое железо – 49 % и смесь оксидов железа – магнетита (Fe_3O_4), оксигидроксида железа (FeOOH) и закиси железа (FeO). Доля магнетита составляет 22 %. Часть оксидов железа (29 %) находится в суперпарамагнитном состоянии с размером частиц до 30 нм. Доля примесей составляет 3,4 %. Значительную часть (62

масс.%) порошка составляют агломераты частиц размером 2-30 мкм, состоящих из частиц размером от 20 до 200 нм. Площадь удельной поверхности по методу БЭТ составила 15,14 $м^2/г$.

На базе исследованного нанопорошка железа была изготовлена опытная партия биологически активного препарата для повышения эффективности процесса выращивания бройлеров и кроликов.

Разработана технология введения препарата на основе нанопорошка железа птице методом поения. В результате было установлено (табл. 1), что опытный птичник, по сравнению с контрольным, показал более высокий среднесуточный привес (56,7 %) при меньшем расходе корма. Таким образом, конверсия корма составила 1,74, что на 4 % лучше по сравнению с контрольным значением.

Табл. 1. – Показатели производительности птичников

Показатель	Контроль	Опыт
Количество реализованной птицы	24284	23482
Масса реализованной птицы, кг	60714	58919
Средний вес реализованной головы, кг	2,50	2,51
Среднесуточный привес, г	56,0	56,7
Расход корма, кг	109820	102600
Конверсия корма	1,81	1,74
Стоимость кормовой корзины, руб.	23,39	23,24

Добавление нанопорошка железа в корм кроликов производилось методом перегрануляции корма с введением суспензии порошка. Основные показатели эффективности выращивания кроликов приведены в таблице 2.

Табл. 2. – Показатели эффективности

Показатель	Контроль	Опыт
Среднесуточный прирост за опыт (45 суток), г	28,8	29,2
Абсолютный прирост живой массы, г	1296,7	1314,3
Относительный прирост живой массы, %	100,3	111,2
Среднее потребление корма за опыт, кг	5,72	4,95
Масса тушки, кг	1,41	1,37
Убойный выход, %	55	55
Конверсия корма	4,06	3,61

Таким образом, при незначительной разнице в приросте живой массы кроликов за время опыта конверсия корма опытной группы ниже на 11 %. Среднее потребление корма снижается на 13,5 % при использовании добавки в виде нанопорошка железа.

Использование нанопорошков железа в качестве добавки в корма животных и птиц компенсирует недостаток микроэлементов, необходимых для полноценного развития живых организмов. При потреблении обогащенного микроэлементами корма организм получает суточную дозу необходимых веществ с меньшим объемом основного корма. Кроме того, наночастицы обладают пролонгированным действием, что также способствует снижению количества потребляемого корма.

Автор выражает благодарность д.э.н. Алпатову А.А., д.т.н. Фолманису Г.Э. за помощь в проведении экспериментов и обсуждении результатов работы.

Список литературы:

1. Коваленко Л.В., Фолманис Г.Э. «Биологически активные нанопорошки железа», М.: Наука , 2006. 124 с.

2. Фолманис Г.Э., Федотов М.А. Диспергационные методы получения коллоидного селена для сельского хозяйства / под ред. Бочвара С.Г. – М.: Юстицинформ, 2020. – 96 с.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МИКРОСФЕР, ПОЛУЧЕННЫХ ГИДРОЛИЗОМ Н-БУТИЛАТА ТИТАНА В ПРОЦЕССЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ И ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ

Челпанов В.И.

Россия, ИМЕТ РАН, vitaliy.chelpanov@gmail.com

Материалы на основе различных структурных модификаций диоксида титана, применяются в современном мире в различных областях науки и техники, например, при создании фотонных кристаллов со структурой прямого опала, в катализе и, в частности, в фотокатализе. Весьма перспективными подобные материалы выглядят и для применения в газовой и жидкостной хроматографии. Для случая в высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) одной из приемлемых микроструктурных форм являются сферические (заполненные внутри, но традиционно называемые сферическими, а не шарообразными) частицы. А для сфер, в свою очередь наиболее важными являются следующие параметры: узкое распределение по размерам микросфер, сферичность микрочастиц, а также свойства самого материала микросферы (химическая стойкость, кристалличность, сорбционная активность поверхности).

В предлагаемой работе представлены результаты анализа термически и гидротермально модифицированных микросфер диоксида титана, полученных методом гидролиза н-бутилата титана в среде абсолютизированного этилового спирта (со дозированным содержанием воды, значительно меньшим азеотропных 4,5%).

Представленный также в работе метод синтеза позволяет получать сферические частицы со средним размером около 1 мкм и среднеквадратичным отклонением размера 8%, а во всем варьируемом диапазоне возможных размеров частиц (~350 - 1450 нм) со среднеквадратичное отклонение до 20%.

С целью модификации механических свойств, микроструктуры, кристалличности и фазового состава полученные в результате микросферы были подвергнуты различным видам термической обработки: нагрев с постоянной скоростью до температур в 400°C, 700°C и 1100°C и при постоянных температурах в 400°C, 600°C и 800°C а также гидротермальной обработки: при температуре 170°C и 200°C с различной выдержкой.

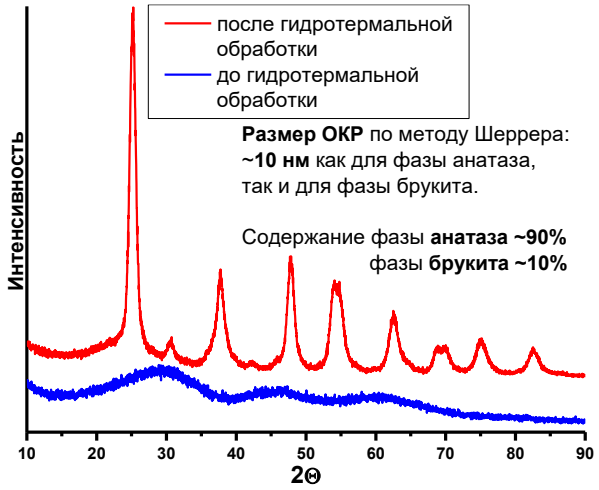


Рис. 1. Данные РФА образцов микросфер до и после гидротермальной обработки 2 часа 170°C

Полученные образцы были подвергнуты низкотемпературной сорбции азота для анализа удельной поверхности и распределения пор по размеру, рентгенодифракционному анализу для определения степени кристаллизации получаемых образцов после термической или гидротермальной обработки, их фазового состава и размера кристаллитов (областей когерентного рассеяния), а также растровой и просвечивающей электронной микроскопии для анализа их микроструктуры.

Выборочные данные полученных результатов представлены на рисунках 1 и 2.

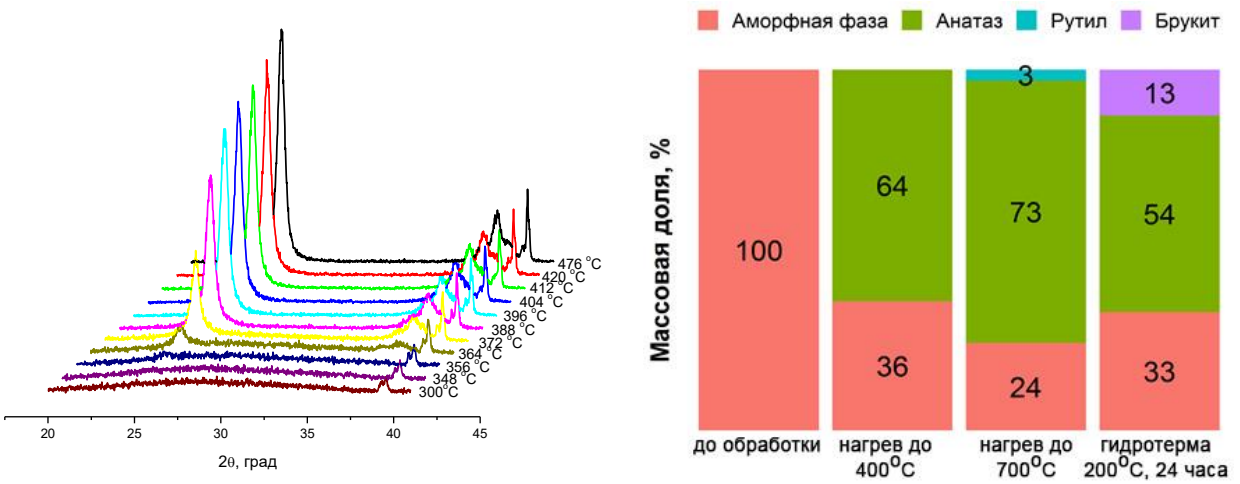


Рис. 2. Данные терморентгенографического исследования микросфер в области начала кристаллизации анатаза (постоянный нагрев со скоростью 1°С/мин) (слева) и результат анализа содержания аморфной и кристаллических фаз в некоторых образцах (справа)

В результате проделанной работы можно сделать вывод о том, что термический и гидротермальный методы обработки изначально аморфных микросфер позволяют контролируемо, заданным образом в значительной мере варьировать их микроструктуру, кристалличность, фазовый состав и, как следствие, функциональные свойства материалов на их основе, позволяя, в том числе, получить потенциально перспективный материал сорбента ВЭЖХ.

Выражаю благодарность научному руководителю к.х.н. Гаршеву А.В. и Полубояринову А.С.

СЕКЦИЯ 7 «Физико-химия и технология энерго-, ресурсосберегающих и экологически безопасных процессов»

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ОБЖИГА РУД ЧУКТУКОНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ НИОБИЙ-РЕДКОЗЕМЕЛЬНОГО ШЛАКА

Агафонов Д.Г.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской Академии Наук, agafonov-1802@mail.ru

Крупнейшим сырьевым источником редких и редкоземельных металлов (РЗМ) в России является Чуктуконское месторождение (Красноярский край). Однако в настоящее время его руды не перерабатываются в связи с отсутствием рентабельных технологий. Разработка данного месторождения позволит создать устойчивую сырьевую базу ниобия и РЗМ, что необходимо для развития перспективных стратегических отраслей промышленности России (альтернативная энергетика, авиакосмическая отрасль и т.д.) [1].

Руды Чуктуконского месторождения содержат до 1,5 % оксида ниобия, 10 % оксидов РЗМ, 1-2 % фосфора и до 20 % марганца. Также, они отличаются высоким содержанием оксида железа (до 70 %), что не позволяет их перерабатывать непосредственно гидрометаллургическими способами, т.к. это повлечет за собой не только неизбежные потери ниобия и РЗМ, но и образование больших объемов железосодержащих остатков, требующих утилизации. Кроме того, физические способы обогащения данных руд неэффективны из-за тонкодисперсности минеральных фаз и их взаимной сросшенности [2]. Поэтому для разработки данного месторождения требуется изыскание принципиально нового технологического решения, обеспечивающего комплексную переработку руды.

В связи с этим, в ИМЕТ РАН проводятся исследования по разработке новой технологии переработки руд по схеме «восстановительный обжиг-выщелачивание» [3]. В основе данной технологии лежит процесс восстановительного обжига руды, направленного на отделение железа в виде чугуна и получение ниобий-РЗМ шлака, который в последствии может быть подвергнут солянокислотному выщелачиванию с извлечением ниобия, марганца и РЗМ в отдельные продукты.

Исследования восстановительного обжига проводились в лабораторной вертикальной трубчатой электропечи в интервале температур 1200-1450 °С. В качестве восстановителя использовался кокс, который добавляли в шихту в количестве 15-19 % от массы руды. В результате было установлено, что полное оплавление образца достигается при температуре 1300 °С. В этих условиях наблюдается частичное образование металлических частиц, распределенных в объеме шлака. Наиболее полное формирование и коагуляция металлической фазы отмечается при 1400 °С, что обеспечивает её селективное отделение от шлака. При этом извлечение железа в металлическую фазу составляет около 98%.

Основными фазами ниобий-редкоземельного шлака, полученного при обжиге в интервале температур 1300-1450 °С являются марганцевая шпинель, корунд, лопарит, бритолит и стекловидная фаза (рис.1). При этом увеличение расхода кокса с 15 до 19 % на фазовый состав шлака не оказывает существенного влияния. По данным микрозондового анализа, ниобий преимущественно сосредоточен в стекловидной фазе и лопарите, а редкоземельные элементы и марганец распределяются между всеми фазами шлака. Образующаяся шпинельная фаза, в которой концентрируются РЗМ и марганец, является устойчивой к слабо концентрированным кислотам. Поэтому последующее выщелачивание потребуется проводить в автоклаве при использовании концентрированной соляной кислоты.

Предварительный восстановительный обжиг позволяет повысить концентрацию ниобия и РЗМ в шлаке в 4 раза и, соответственно, снизить материальные потоки при гидрометаллургической переработке шлака. Это обеспечит получение готовых концентратов ниобия, РЗМ и марганца с высокими технико-экономическими показателями.

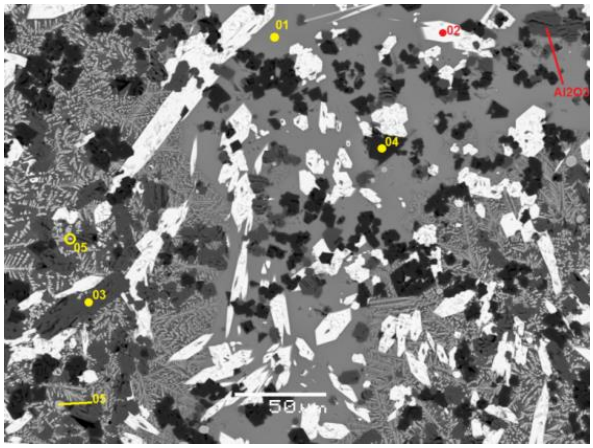


Рис. 1 - Микроструктура ниобий-редкоземельного шлака, полученного при температуре 1400 °С и добавке кокса 17 % от массы руды (1 - стеклофаза, 2 - бритолит, 3 - корунд, 4 - шпинель, 5 - лопарит).

Список литературы:

1. Кременецкий А.А., Архипова Н.А. Вклад редких металлов в повышение инвестиционной привлекательности центров экономического развития России // Разведка и охрана недр. Москва. - 2011. - № 6. С. 3-8.

2. Кузьмин В.И., Кузьмин Д.В., Жижаев А.М. Изучение вещественного состава и технологических свойств редкометалльных руд Чуктуконского месторождения // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. Красноярск. - 2013. - №3. С. 303-312.

3. Садыхов Г.Б., Копьев Д.Ю., Агафонов Д.Г. и др. Исследования по восстановительному обжигу ниобий-редкоземельных руд Чуктуконского месторождения с получением фосфористого чугуна и ниобий-редкоземельного шлака // Металлы. Москва. - 2020. - №3. С. 3-13.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭКЗОГЕННЫХ ОКСИДНЫХ НАНОЧАСТИЦ С ПАВ – ОЛОВОМ В РАСПЛАВАХ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА И НИКЕЛЯ

Анучкин С.Н.

Москва, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, AnuchkinSN@yandex.ru

Развитие наук о металлических наноматериалах, включая различные способы получения тугоплавких наночастиц, позволяет реализовать нетрадиционные способы использования

нанопорошков для разработки более эффективных и универсальных способов улучшения свойств металла. Одним из перспективных направлений является использование экзогенных наноразмерных частиц тугоплавких фаз (НЧТФ) как реагентов для рафинирования расплавов на основе железа и никеля от вредных примесей, так и для инокулирования в процессах кристаллизации металла. В настоящее время введение НЧТФ в расплавы на основе железа и никеля используется в основном для изучения инокулирующего эффекта при кристаллизации сталей, чугунов и жаропрочных никелевых сплавов. Подробно данная литература уже рассматривалась ранее (см. лит. обзор [1,2]). Обзор научной литературы подтверждает актуальность использования НЧТФ в расплавах на основе железа и никеля для повышения служебных свойств изделий. Но в данных исследованиях недостаточно полно рассмотрен комплекс физико-химических закономерностей взаимодействия наночастиц с компонентами металлического расплава с учетом нетрадиционного характера взаимодействия, а полученные результаты существенно разнятся в зависимости от выбранной системы НЧТФ-расплав. Также в научной литературе практически не рассматривается взаимодействие НЧТФ с ПАВ в расплаве и возможное влияние этого взаимодействия на перераспределение НЧТФ в металле. В настоящее время одним из основных источников примесей цветных металлов (ПЦМ) является шихта сталеплавильных агрегатов, которая содержит значительные количества ПЦМ, в частности медь, олово, сурьму, мышьяк и др., удаление которых в процессе рафинирования металла представляет сложную физико-химическую и техническую проблемы [3]. Эффективные и экономически оправданные способы рафинирования металла от ПЦМ разрабатываются, однако существующие подходы требуют нестандартного решения. Известно, что ПЦМ, как правило, обладают поверхностно-активными свойствами в расплавах железа и никеля [4, 5] и это предполагает использование этих свойств для рафинирования расплавов от ПЦМ.

Ранее [1] предложена и экспериментально подтверждена гипотеза о взаимодействии наночастиц тугоплавких фаз с ПАВ металлического расплава с последующим адсорбционным механизмом взаимодействием НЧТФ с ПАВ расплава и удалением ансамблей Me-(НЧТФ+ПАВ) из металла (подробно см. [1,2]). Помимо рафинирующего действия, НЧТФ, не удалившиеся из металла, будут влиять на процесс кристаллизации и улучшать механические характеристики (см. литературу [1,2]). Настоящая работа является продолжением цикла исследований по изучению адсорбционного взаимодействия НЧТФ (Al_2O_3, MgO, ZrO_2, TiN, $MgAl_2O_4$ и др.) с модельными расплавами Fe-(S, Sn, Sb, Cu), Ni-(S, Sn) и целью работы является исследование гетерофазного взаимодействия оксидных НЧТФ Al_2O_3 и ZrO_2 с ПАВ-ПЦМ (Sn) в модельных системах на основе железа и никеля и изучение влияния кинетики взаимодействия НЧТФ с ПАВ.

С помощью термодинамических расчетов проанализировали возможные процессы удаления олова из расплавов железа и никеля. Для модельных систем Fe-Sn(0,0550 мас.%) и Ni-Sn(0,0460 мас.%) рассмотрели процесс испарения олова, а значение P_{Sn} при 1873 К было равно $8{,}96\cdot10^{-2}$ Па для системы Fe-Sn и $1{,}09\cdot10^{-4}$ Па для системы Ni-Sn. Очевидно, что количество олова, перешедшего из расплава в газовую фазу, мало. Наночастицы Al_2O_3 и ZrO_2 получали плазмохимическим методом (см. лит.[1,2]) а их удельная поверхность (анализатор Micrometrics TriStar 3000) составила 36,4 $м^2/г$ (Al_2O_3) и 19,14 $м^2/г$ (ZrO_2). Средний размер частиц $d_{ср.}$ (БЭТ) для Al_2O_3 и ZrO_2 составил 41 нм и 55 нм, соответственно. Введение НЧТФ в жидкий расплав реализовали в виде компакта Me(97,5 мас.%)+ НЧТФ (2,5 мас.%) (подробно см. [1,2]). Опыты с модельными сплавами провели в лабораторных условиях в вакуумной индукционной печи (ВИП), в атмосфере He с 10%-ым содержанием H_2 при давлении 0,2 МПа. Ввод компакта осуществляли без нарушения герметичности с последующей изотермической выдержкой от 60 до 1800 с. в зависимости от опыта. Содержание НЧТФ в расплаве после введения брикета составляло 0,1 мас.%. Поверхностное натяжение и плотность образцов после плавки в ВИП изучали методом большой капли. При P_{Ar} = 0,1 МПа и с помощью цифрового фотоаппарата фиксировали процессы плавления образца, формирования капли и ее равновесного положения вплоть до 1700 ºС. Обработку полученных изображений реализовали с помощью ПО Drop ([6], расчет по методу Лапласа). Значения погрешности составили для поверхностного натяжения 1,5 отн.% и для плотности – 0,5 отн. %.

Всего провели более 30 опытов с 3 типами сплавов: Fe-Sn(0,0550 мас.%); Ni-Sn(0,0460 мас.%), Fe-Sn(0,0550%)-Al_2O_3(41 нм); Fe-Sn(0,0550%)-ZrO_2(55 нм) и Ni-Sn(0,0460 мас.%)-ZrO_2(55 нм), а результаты представили в виде зависимостей $[ПАВ]=f(\tau)$ и степени удаления ПАВ $\alpha = (([ПАВ]_{исх}-[ПАВ]_{кон})/[ПАВ]_{исх})$, отн. %. Анализ результатов систем Fe-Sn и Ni-Sn показал, что, во-первых, введение НЧТФ в зависимости от времени изотермической выдержки привело к снижению содержания [Sn] и значения α_S были равны 17-24 отн.% (Fe-Sn) и 14-20

отн.% (Ni-Sn). С учетом термодинамического анализа процессов удаления [Sn] и опытов без ввода НЧТФ можно считать существование гетерофазного взаимодействия НЧТФ с ПАВ в расплаве и удаление ансамблей Me-(НЧТФ+Sn) на границу раздела фаз Me-газ/керамика. Во-вторых, обработка данных методом наименьших квадратов при описании их полиноминальной функцией показывает наличие экстремумов в обеих системах, что может служить доказательством возможных обратимых процессов сорбции/десорбции олова на границах НЧТФ-Sn. Обнаружили различное влияние природы НЧТФ (Al_2O_3 и ZrO_2) на кинетику взаимодействия НЧТФ с ПАВ и степень удаления олова, что может быть связано с влиянием размера и кривизны НЧТФ, а также их смачиваемости на механизм адсорбционного удаления ПАВ из жидкого металла.

Исследование поверхностного натяжения и плотности расплавов показало, что введение наночастиц в расплавы Fe-Sn, в отличие от системы Ni-Sn, привело к инверсии коэффициента $\partial\sigma/\partial T$, что свидетельствует об изменении поверхностных свойств расплавов. Разнонаправленное влияние наблюдается и при сравнении абсолютных значений σ^{1823K}: в системах Fe-Sn, в большинстве случаев, наблюдается увеличение значений σ (до 4,1 отн.%), а в системе Ni-Sn – уменьшение значений σ (до 3,3 отн.%). Это может быть связано с влиянием поверхностно активных свойств олова и атомов матрицы расплава на строение ансамблей Me+(НЧТФ-Sn), влияющих на изменение поверхностного слоя расплава. Обнаружили, что после введения НЧТФ в обеих системах происходит увеличение значений степени разрыхленности т.е. происходит декомпрессия расплава, что указывает на значительное влияние НЧТФ и ансамблей на изменение строения кластеров расплава.

Автор благодарит Бурцева В.Т. и Самохина А.В. за помощь в работе.

Работа выполнялась по государственному заданию № 075-00947-20-00.

Список литературы:

1. Анучкин С.Н., Бурцев В.Т., Самохин А.В., Гвоздков И.А. Влияние размерных факторов на гетерофазное взаимодействие экзогенных наночастиц тугоплавких соединений с серой в модельном расплаве никеля // Металлы, 2012, № 2, С.11-19.

2. Анучкин С.Н., Бурцев В.Т., Самохин А.В. Исследование взаимодействия наноразмерных частиц оксида алюминия и алюмомагниевой шпинели с серой в модельных расплавах железа. // Металлы, 2016, №1, с. 7-15

3. Гузенкова А.С., Иванов С.С., Исаев Г.А., Кудрин В.А. Производство стали, чистой от примесей цветных металлов. / М.: МГВМИ, 2008. 118 с.

4. Nogi K., Chung W.B., McLean A., Miller W.A. Surface tension of liquid Fe-(Cu, Sn, Cr) and Ni-(Cu, Sn) binary alloys // Materials Transactions JIM, 1991, V.32, № 2, P. 164-168.

5. Ниженко В.И., Флока Л.И. Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов / М.: Металлургия, 1981, 208 с.

6. Krylov A.S., Vvedensky A.V., Katsnelson A.M., Tugovikov A.F. Software package for determination of surface tension of liquid metals // Journal of Non-Crystalline Solids, 1993, V.845, P. 156-158.

О ПЕРЕРАБОТКЕ ТИТАНОМАГНЕТИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ДИОКСИДА ТИТАНА

Атмаджиди А.С.

Россия, Москва, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, alexandra_0492@mail.ru

Титаномагнетиты представляют собой комплексное сырье с высоким содержанием ценных компонентов: железа (35-65%), ванадия (0,5-1,5%) и титана (2-14%) [1]. На сегодняшний день переработка титаномагнетитовых концентратов осуществляется по двух способам: доменному (Россия, Китай) и с применением электроплавки (ЮАР). Доменный способ применим только для низкотитанистых титаномагнетитов. В случае использования титаномагнетитовых концентратов с содержанием диоксида титана более 4% применим способ электроплавки с предварительным восстановлением. Обе технологии направлены на извлечение двух компонентов железа и ванадия, в то время как титан не извлекается [2]. В связи с этим разработка комплексной технологии переработки титаномагнетитового концентрата с получением железа в гранулированном виде, пентаоксида ванадия и титана является актуальной. Россия занимает второе место после Китая по

запасам титаномагнетитов. Одним из крупных титаномагнетитовых месторождений является месторождение Гремяха-Вырмес, расположенное на Кольском полуострове [3].

При обогащении руд Юго-Восточного участка данного месторождения получают два концентрата – титаномагнетитовый и ильменитовый. Ильменитовый концентрат пригоден для дальнейшей переработки на титан и его соединения. При этом получающийся титаномагнетитовый концентрат является черновым и требует дополнительной переработки.

Черновой титаномагнетитовый концентрат восстанавливают при температуре 1450-1500 °С в печи Таммана в присутствии восстановителя (12-14 %) с добавкой $CaCO_3$ (3 %) для получения титансодержащего шлака и гранулированного ванадийсодержащего металла. Металлический продукт является низкокремнистым (0,010-0,112% Si) и высокоуглеродистым (1,59-2,11 % С). Также в нем было обнаружено незначительное количество титана, марганца и никеля. Полученный титансодержащий шлак (30-35 % TiO_2) измельчают и перерабатывают гидрометаллургическим способом. Шлак разлагают в серной кислоте при температуре 180-200 °С, фильтруют и получают раствор, содержащий TiO_2, который предлагается перерабатывать по известной технологии [4]. При введении хлорида калия в раствор сульфата титаната, насыщенный газообразным хлористым водородом при температуре 0 °С, из раствора выпадают желтые кристаллы комплексной соли K_2TiCl_6. Выпавшие в осадок кристаллы гексахлортитаната калия стабильны и растворяются в воде без гидролиза. Промытые водой кристаллы при нагревании до 300-500 °С разлагаются на газообразный тетрахлорид титана и твердый хлорид калия:

$K_2TiCl_6=TiCl_4+2KCl$

Полученный таким образом тетрахлорид титана пригоден для производства как металлического титана, так и пигментной двуокиси титана.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю, д.т.н. Садыхову Г.Б., а также к.т.н. Гончарову К.В.

Список литературы:

1. Титаномагнетиты. Месторождения, металлургия, химическая технология / под ред. В. А. Резниченко – М.: Наука, 1986. – 292
2. Производства ванадиевых сплавов за рубежом. Обзорная информация. / В. И. Чумарова // Черметинформация. Серия: Ферросплавное производство, вып. 2. – М.: 1986. – 22 с.
3. Титаномагнетиты. Месторождения, металлургия, химическая технология / под ред. В. А. Резниченко – М.: Наука, 1986. – 292
4. Хазин Л.Г. Двуоксись титана. Изд. 2-е, пер. и доп. Изд-во «Химия», 1970, стр. 176.

ПЕРЕРАБОТКА ШЛАМОВ ВАНАДИЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА С ИЗВЛЕЧЕНИЕМ ВАНАДИЯ

Гончаров К.В.

Россия, Федеральное научное бюджетное учреждение Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, e-mail: goncharov-imet@mail.ru

В России основная часть ванадия производится на заводе компании «Евраз Ванадий-Тула» путем гидрометаллургической переработки конвертерных ванадиевых шлаков. При переработке 1 т ванадиевого шлака образуется примерно 1 т шлама, содержащего более 2,0 -3,5% V_2O_5. По примерным оценкам, уже накоплено около 1 млн т ванадийсодержащих отходов, и каждый год еще 120 тыс. т шлама (по сухой массе) отправляют в шламонакопитель. При этом значительная часть ванадия находится в растворимой форме, что создает серьезную проблему для окружающей среды, в частности для водного бассейна региона.

Учитывая большие объемы таких отходов и их экологическую небезопасность для окружающей среды, изыскание возможности утилизации и обезвреживания ванадийсодержащих отходов является актуальной задачей. По содержанию ванадия ванадиевые шламы представляют собой богатое ванадиевое сырье и могут быть эффективно использованы для извлечения ванадия. В ранее проведенных нами исследованиях [1-3] по переработке ванадиевых шламов гидрометаллургическим способом с извлечением ванадия было установлено, что в водорастворимой форме может находится до 3-6% V_2O_5, а при выщелачивании 3% H_2SO_4 возможно извлечь в раствор 37-51% V_2O_5 в зависимости от исходного образца шлама.

Представленные исследования проводились на образце шлама, полученного в марте 2019 г. непосредственно с производственной линии завода ОАО «Ванадий-Тула». Проведен химический и

рентгенофазовый анализ. Установлено, что основными фазами шламов являются гематит, гипс, кварц, шпинель, псевдобрукит, а также встречаются перовскит и кристобалит, и он содержит 2,94% V_2O_5 и около 35% гипса.

По результатам гранулометрического анализа установлено, что около 78% составляет мелкая фракция -0,05 мм, содержащая около 43% гипса (около 96% от исходного) и 2,67% V_2O_5. Фракция +0,1мм, выход которой составил около 12%, содержит 4,58% V_2O_5. По результатам оптической микроскопии фракции +0,1 мм показано наличие недоокисленных шпинелидов.

Изучено влияние концентрации серной кислоты от 0 до 5% на степень извлечения ванадия образце шлама ТШН (фракция -0,05 мм). Показано, что при водном выщелачивании степень извлечения ванадия достигает 3,6% и с увеличением концентрации до 3% возрастает до 41,1%. Увеличение концентрации до 5% не приводит к росту степени извлечения. При выщелачивании фракции +0,1 мм в 5% серной кислоте степень извлечения составила 38,5%.

Показано, что применение pH-статирования при сернокислом выщелачивании позволяет достичь степени извлечения ванадия 39,3% при pH 1,0, что позволит получать более чистый продукт при дальнейшей переработке ванадиевого раствора с целью осаждения ванадия.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований президиума РАН №39 «Фундаментальные основы и энергоэффективные, ресурсосберегающие, инновационные технологии переработки минерального сырья, утилизации промышленных и бытовых отходов» (регистрационный номер НИОКТР АААА-А18-118032690052-5)

Автор выражает благодарность заведующему лабораторией №1, д.т.н. Садыхову Г. Б., а также Атмаджиди А.С., Олюниной Т. В. за помощь в проведении исследований и обсуждении результатов.

Список литературы:

1. Гончаров К.В. Извлечение ванадия из шламов ванадиевого производства // XV Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». Москва. 16-19 октября 2018 г. / Сборник трудов. –М:ИМЕТ РАН, 2018, с. 427.

2. Гончаров К.В., Садыхов Г.Б., Олюнина Т.В., Анисонян К.Г, Копьев Д.Ю. Получение чистого пентаоксида ванадия из растворов сернокислотного выщелачивания ванадиевых шлаков // Сборник материалов VII Всероссийской конференции «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды». – Чебоксары: Изд-во Чуваш. Ун-та, 2018. С. 96-97

3. Гончаров К. В. Исследование процесса очистки сернокислотных ванадатных растворов от марганца и других примесей / К. В. Гончаров, К. Г. Анисонян, Д. Ю. Копьёв, Г. Б. Садыхов // Цветные металлы. – 2017, – №2, – С. 62-67.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПЕРЕРАБОТКИ КЛИНКЕРА ВЕЛЬЦЕВАНИЯ ПЫЛИ ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ ПЛАВКИ СТАЛИ МЕТОДОМ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ПЛАВКИ

Грудинский П.И.

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

Пыль электродуговой печи сталеплавильного производства (ПЭДП) – ценный материал для извлечения цветных металлов из-за высокого содержания цинка и свинца. По некоторым оценкам, ежегодно в мире образуется около 7,5 миллионов тонн ПЭДП, около 45% которой вовлекается в рециклинг. В настоящее время наиболее распространённым способом переработки пыли является вельц-процесс, который позволяет утилизировать около 85% пыли. Вельц-процесс – пирометаллургическая переработка цинксодержащей шихты совместно с углеродсодержащим восстановителем во вращающейся печи при 1200-1300°С. Цинк, свинец и другие летучие компоненты в ходе вельц-процесса переходят в возгоны, называемые вельц-окисью, которая используется в гидрометаллургическом цикле цинковых предприятий для извлечения цветных металлов. Другой продукт вельц-процесса с высоким содержанием железа называется клинкером вельцевания. Различные исследования показали возможность применения клинкера в производстве цемента, бетона и кирпича, а также в дорожном строительстве. Утилизация клинкера в цикле чёрной металлургии ограничена из-за высокого содержания остаточного цинка, который является вредной примесью для аглодоменного производства. Содержание цинка в клинкере может колебаться в пределах 0,2-3,8%.

В данной работе был рассмотрен метод восстановительной плавки клинкера вельцевания для извлечения железа, цинка, свинца и получения шлака, пригодного для использования в строительстве. Детально исследован химический и фазовый состав клинкера. Установлено, что клинкер содержит 26,4% железа со степенью металлизации 47%, основными безжелезистыми фазами в его составе являются мелилит $Ca_2Mg_{1-x}Al_xSi_2O_7$, монтичеллит $CaMgSiO_4$ и форстерит Mg_2SiO_4. Термодинамические расчёты с помощью программы HSC Chemistry 9.9 показали, что клинкер уже содержит достаточное количество углерода в своём составе для восстановления железа. Термодинамическое моделирование в программе FactSage 7.1, подтверждённое расчётом вязкости шлака по модели из работы [1], показало, что разделение металла и шлака возможно выше температуры 1350°C. Однако, лабораторные эксперименты показали, что даже температура 1750°C не обеспечила разделение металла и шлака. Получить отдельный слиток металла удалось лишь при добавке SiO_2 к клинкеру при температуре 1650°C. Исследования продуктов экспериментальных плавок показали, что оптимальные параметры плавки клинкера – температура 1650°C с присадкой 18% SiO_2. Такие условия позволили получить сплава с наиболее близкими к ГОСТ содержаниями P, Mn, Cr при достаточно полном переходе железа в расплав. Для получения чугунов гостовских марок требуется дополнительная корректировка состава шихты. Использование полученного шлака клинкера вельцевания в качестве минеральной добавки к портландцементу оказывает положительное влияние на его физико-механические характеристики. Таким образом, расчёты и лабораторные эксперименты показали возможность применения метода восстановительной плавки для переработки клинкера вельцевания ПЭДП.

Выражаю благодарность зав. лаб. №3, к.т.н. Дюбанову В.Г. за помощь при выполнении данной работы.

Список литературы:

1. Iida, T. Sakai H., Kita Y., Murakami K. Equation for estimating viscosities of industrial mold fluxes // High Temperature Materials and Processes. – 2000. – V. 19. – P. 153-164.

МАГНИТНОЕ ТВЕРДЕНИЕ ПОСТОЯННЫХ МАГНИТОВ НА ОСНОВЕ СПЛАВОВ $(Sm,Zr)(Co,Cu,Fe)_z$

Дормидонтов Н.А.

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

Исследованы процессы формирования высококоэрцитивного состояния сплавов $Sm_{0.85}Zr_{0.15}(Co_{0.702}Cu_{0.088}Fe_{0.210})_z$ с различным значением z = 6.0, 6.5 и 6.8, величиной характеризующей соотношение (4f-,4d-)/(3d-) элементов в данных сплавах. Показана взаимосвязь химического состава образцов и их микроструктуры с коэрцитивной силой, формирующейся в процессе изотермического отпуска и отпуска при медленном охлаждении (или ступенчатого отпуска)(рисунок 1 и 2). Обсуждается взаимосвязь высококоэрцитивного состояния сплавов и количественного соотношения (объемных долей) основных структурных компонентов сплава на основе фаз 2:17R и 1:5H. Показано, что ячеистая морфология сплава, отвечающая высококоэрцитивному состоянию, формируется в период изотермического отпуска, а окончательный фазовый состав основных структурных компонентов формируется в интервале от температуры изотермического старения до 400 °C при ступенчатом (медленном) охлаждении или закалке(рисунок 3). Магнитные свойства образцов в высококоэрцитивном состоянии определяются степенью завершенности фазовых превращений в основных структурных компонентах, что напрямую зависит от их количественных соотношений и соотношения (4f-,4d-)/(3d-) элементов [1] (рисунок 4).

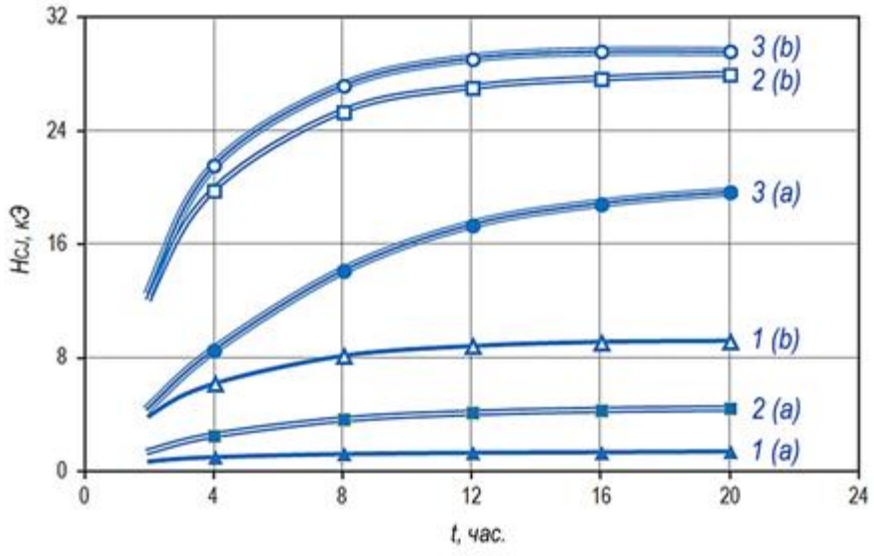


Рис. 1. Влияние времени изотермического отпуска при 800 °C на коэрцитивную силу экспериментальных образцов сплавов $Sm_{0.85}Zr_{0.15}(Co_{0.702}Cu_{0.088}Fe_{0.210})_z$, где z = 6.0 (1), 6.5 (2) и 6.8 (3), с последующей закалкой до комнатной температуры (1a-3a) или медленным охлаждением до 400 °C (1b-3b).

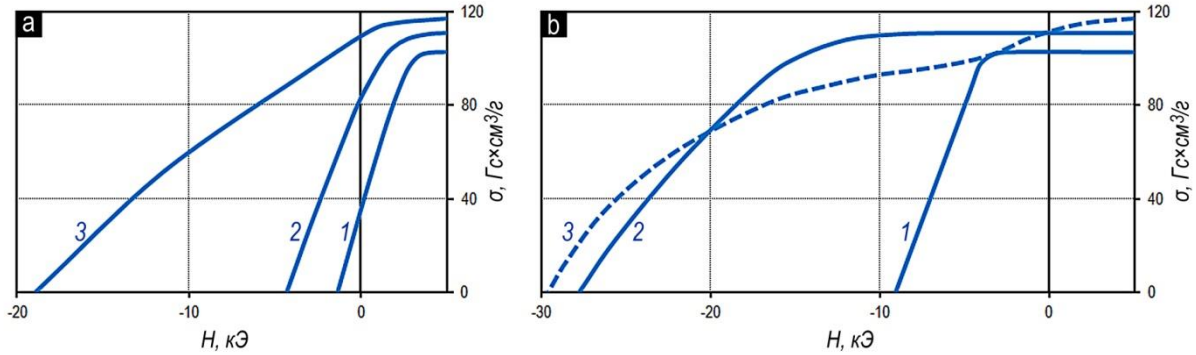


Рис. 2. Размагничивающие части полных петель гистерезиса экспериментальных образцов *сплавов $Sm_{0.85}Zr_{0.15}(Co_{0.702}Cu_{0.088}Fe_{0.210})_z$, где z = 6.0 (1), 6.5 (2) и 6.8 (3), с последующей закалкой до комнатной температуры (a) или медленным охлаждением до 400 °C (b).* Вибрационный магнитометр, без учета размагничивающего фактора, N = 1/3.

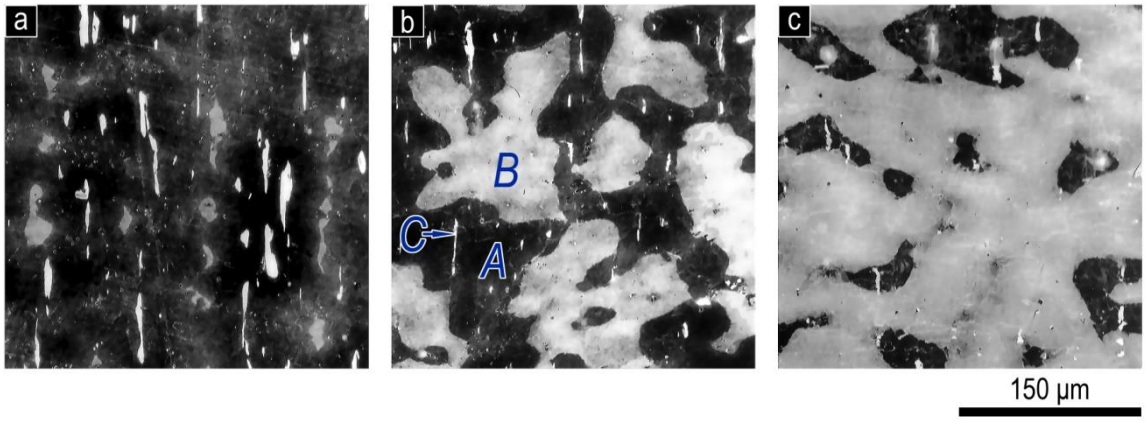


Рис. 3. Микроструктура на призматической плоскости псевдомонокристаллических образцов сплава *$Sm_{0.85}Zr_{0.15}(Co_{0.702}Cu_{0.088}Fe_{0.210})_z$ с z = 6.0 – (a), 6.5 – (b) и 6.8 – (c)* в высококоэрцитивном состоянии после полного цикла термической обработки. Оптический микроскоп, травление в 5 % растворе HNO_3 в спирте. Ось легкого намагничивания – в плоскости изображения, горизонтально.

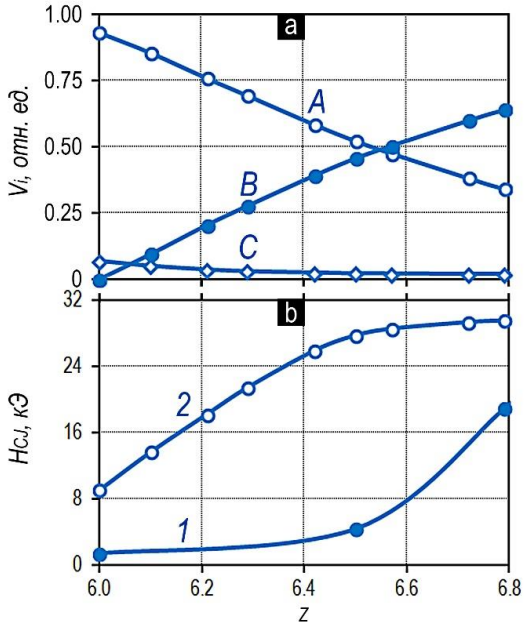


Рис. 4. (a) Зависимости объемных долей структурных составляющих A, B и C (V_i) и (b) коэрцитивной силы (H_{CJ}) от соотношения (4f-,4d-)/(3d-) элементов - z сплавов $Sm_{0.85}Zr_{0.15}(Co_{0.702}Cu_{0.088}Fe_{0.210})_z$: 1 - зависимость H_{CJ} после изотермического старения при 800 °C в течение 16 ч и закалки и 2 – то же, но с медленным охлаждением образцов после изотермического старения до 400 °C.

Выводы:

1. Определены прямые взаимосвязи химического состава образцов, их микроструктуры, коэрцитивной силы и процессов магнитного твердения в период изотермического старения и старения при медленном охлаждении.

2. Магнитные свойства образцов в высококоэрцитивном состоянии определяются степенью завершенности фазовых превращений в составляющей A и граничной сетке B, что напрямую зависит от соотношения объемных долей двух основных структурных составляющих A и B, равно, как и отношения (4f-,4d-)/(3d-) элементов, т.е. величины z в формуле $(Sm,Zr)(Co,Cu,Fe)_z$.

Список литературы:

1. Dormidontov, A.G.; Kolchugina, N.B.; Dormidontov, N.A.; Milov, Y.V. Structure of Alloys for (Sm,Zr)(Co,Cu,Fe)Z Permanent Magnets: First Level of Heterogeneity. Materials 2020, 13, 3893.

АНАЛИЗ ПРОЦЕССА КОВШЕВОЙ ОБРАБОТКИ ТРУБНОЙ МАРКИ СТАЛИ

Ем А.Ю.

Россия, ИМЕТ РАН, tony.yem1994@gmail.com

В современном мире происходит постоянное повышение требований к качеству трубной стали и сроку службы трубопроводов. Одним из путей обеспечения высоких механических и эксплуатационных свойств является управление качеством трубного металла, в том числе закладываемого в процессе металлургического производства. Жесткие требования к металлу могут быть выполнены благодаря разработке рациональной технологии раскисления, легирования и рафинирования металла во время внепечной обработки и разливки стали [1].

В связи с повышением требований к механическим свойствам металлопродукции (особенно к ее надежности) влияние неметаллических включений (НВ) продолжает вызывать большой интерес. Известно, что в процессе разрушения стали важную роль играют не только количество включений, но их морфология (размер, форма, химический состав) и распределение. В России и за рубежом проведены многочисленные исследования влияния НВ на механические и эксплуатационные свойства стали [0]. Наличие НВ в стали ухудшает пластические характеристики и приводят к дефектам трубных сталей. Неметаллические включения являются одной из главных причин «зарастания» сталеразливочной оснастки, из-за чего уменьшается скорость разливки стали, что приводит к снижению технологических показателей производства [3-10].

В данной работе произведен анализ технологии выплавки трубных марок стали, изучено влияние технологических операций на различных этапах ковшевой обработки на содержание азота в стали и чистоту по неметаллическим включениям. В ходе исследования были отобраны пробы металла на агрегате ковш-печь, ковшевом вакууматоре, промежуточном ковше.

Был проведен анализ проб металла:

проведены исследования образцов металла методом фракционного газового анализа (ФГА), для определения количества кислорода, содержащегося в различных типах неметаллических включений;

исследования проб металла на содержание общего кислорода и азота методом газового анализа;

выполнен микрорентгеноспектральный анализ включений в пробах металла на растровом электронном микроскопе.

На рисунках 1, 2 показано изменение перераспределения количества различных типов оксидных неметаллических включений на всех этапах внепечной обработки стали для двух плавок.

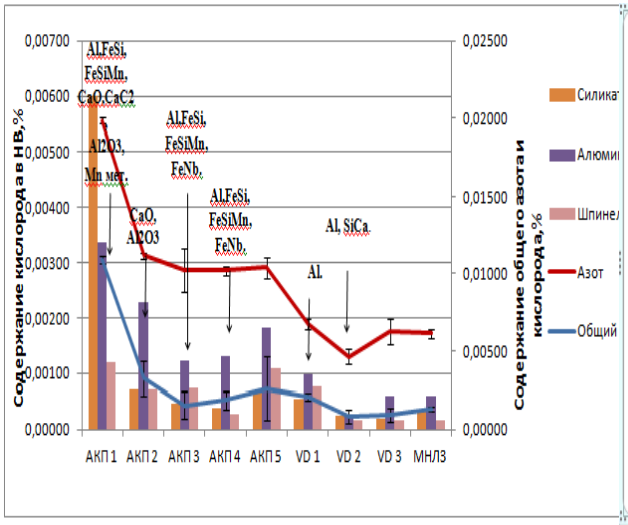


Рис. 1 - Результаты фракционного газового анализа образцов металла плавки 1

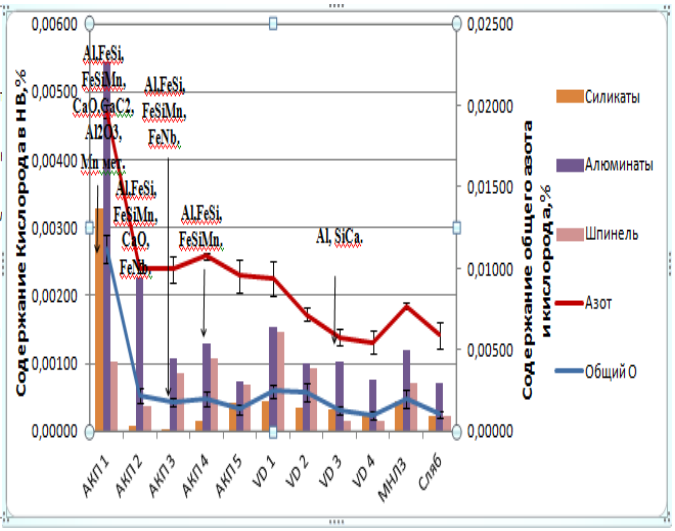


Рис. 2 - Результаты фракционного газового анализа образцов металла плавки 2

По полученным результатам фракционного газового анализа видно, что в исследуемых образцах стали присутствуют неблагоприятные для трубной марки стали неметаллические включения, -алюминаты, силикаты и шпинели. Сделано предположение, что основной причиной повышенного содержания неметаллических включений в металле является избыточный ввод алюминия, особенно в последние минуты обработки металла на агрегате ковш-печь. Избыточный алюминий взаимодействует с растворенным кислородом в стали, образуя алюминаты и алюмосиликаты, которые не успевают удалиться из расплава. Другой причиной увеличения содержания неметаллических включений и азота в стали является вторичное окисление металла, вызванное повышением интенсивности продувки металла аргоном и оголением зеркала расплава.

Показано, что для того чтобы исключить вторичное окисление металла необходимо: оптимизировать продувку металла аргоном (во избежание оголения зеркала металла), использовать защиту аргоном в сталеразливочной оснастке, использовать специальные стаканы-дозаторы. Для более эффективного удаления НВ из металла желательно производить модифицирование включений вводом в расплав кальция.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-29-24146 мк «Разработка фундаментальных основ комплексной, энерго и ресурсоэффективной, безопасной для окружающей среды технологии производства стратегически важных коррозионностойких хромистых сталей, основанной на экономном легировании, использовании и переработке техногенных отходов предприятий металлургической индустрии».

Автор выражает благодарность своему научному руководителю Комоловой О.А. и академику РАН Григоровичу К.В.

Список литературы:
1.[Электронный ресурс].Режим доступа: http://www.infogeo.ru (Дата обращения 09.28.2019).
2. K. Beskow, J. Jia, C. H. P. Lupis, and Du Sichen. Chemical characteristics of inclusions formed at various stages during the ladle treatment of steel . Ironmaking and Steelmaking. - 2002 Vol. 29 No. 6. – p. 427-435.
3. Зайцев А.И., Родионова И.Г., Семернин Г.В. Новые типы неблагоприятных неметаллических включений на основе $MgO\text{-}Al_2O_3$ и металлургические факторы, определяющие их содержание в металле часть I. Причины и механизмы образования в стали неметаллических включений на основе алюминиевомагниевой шпинели. Металлург. 2011.- №2.- С. 50-55.
4. Pampa Ghosh, Chiradeep Ghosh and R. K. Ray. Precipitation in Interstitial Free High Strength Steels. ISIJ International. 2009, Vol. 49, no. 7, pp. 1080 – 1086
5. Rob Dekkers. Ph.D. Thesis. Katholieke Universiteit Leuven. Belgium. 2002. pp. 95-99.
6. Tehovnik, J. Burja, B. Arh, M. Knap. Submerged entry nozzle clogging during continuous casting of al-killed steel. METALURGIJA. 2015. 54 (2), pp. 371 – 374
7. Дуб А. В., Гошкодера С. В., Ефимов С. В. и др. Исследование и управление неметаллическими включениями в низколегированной трубной стали. Черные металлы. Специальный выпуск. 2005.№ 10. С. 30-35.
8. Rob Dekkers. Ph.D. Thesis. Katholieke Universiteit Leuven. Belgium. 2002. pp. 132-134.
9. Jouni Ikäheimonen, Kauko Leiviskä, Jari Ruuska, Jarkko Matkala. Nozzle clogging prediction in continuous casting of steel. Barcelona, Spain . 15th Triennial World Congress on July 21 – 26, 2002. P. 143 – 147.
10. Tehovnik F., Burja J., Arh B. Knap M. Submerged entry nozzle clogging during continuous casting of al-killed steel . Metalurgija. 2015. No. 54 (2). P. 371 – 374.

АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИИ ВАКУУМНОЙ ОБРАБОТКИ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ МАРКИ СТАЛИ И РАЗРАБОТКА РЕКОМЕНДАЦИЙ, ОБЕСПЕЧИВАЮЩИХ ПОВЫШЕНИЕ КАЧЕСТВА ГОТОВОГО МЕТАЛЛА

Жемков А.А.
Россия, ИМЕТ РАН, zhemkov96@mail.ru

При производстве низкоуглеродистых марок стали, основной задачей является получение готового металла с заданным химическим составом, с минимальным содержанием вредных примесей и неметаллических включений (НВ). Для повышения качества данных марок стали необходимо низкое содержание углерода, а также вредных примесей (фосфора и серы), газов в металле (кислород, азот и водород). Также важным аспектом в производстве является возможность сокращения риска разрушения футеровки под действием металла и шлака [1,2,3].

В ходе работы проведен анализ трёх плавок серии по существующей технологии ковшевой обработки динамной марки стали в кислородно-конвертерном цехе. Для этого были отобраны пробы металла по технологической цепочке (выпуск металла из конвертера → циркуляционный вакууматор→ УДМ→ МНЛЗ).

При помощи метода фракционного газового анализа (ФГА) было определено количество кислорода, содержащегося в различных типах неметаллических включениях, и выделены основные типы НВ.

После обработки кривой газовыделения кислорода с помощью программного обеспечения OxSeP Pro были выделены три основные группы неметаллических включений: силикаты, алюмосиликаты и шпинели. Были составлены графики (рисунки 1, 2, 3) распределения типов неметаллических включений на каждом этапе производства динамной марки стали. Кроме содержания неметаллических включений метод ФГА позволяет определить содержание общего кислорода и азота в металле. Данные по общему кислороду и азоту в металле также представлены на графиках.

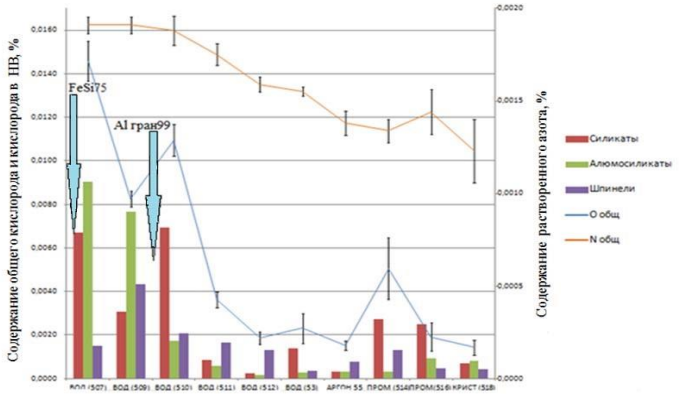


Рис. 1 - Результаты фракционного газового анализа образцов металла плавки 1

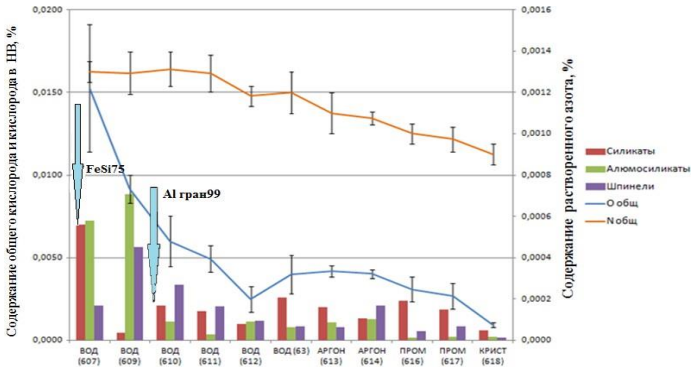


Рис. 2 - Результаты фракционного газового анализа образцов металла плавки 2

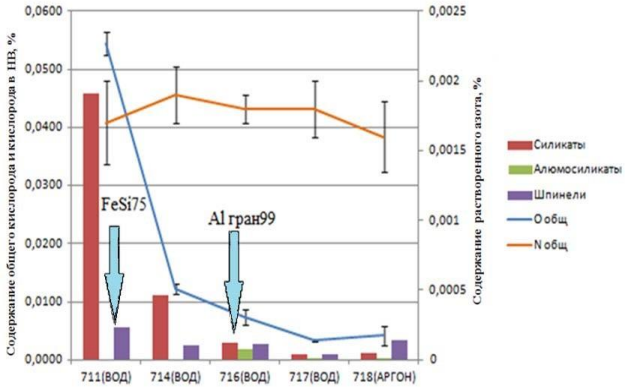


Рис. 3 - Результаты фракционного газового анализа образцов металла плавки 3

После введения кремния в металле наблюдается увеличение количества неметаллических включений – силикатов, после ввода алюминия - образовываются комплексные включения – алюмосиликаты. После ввода раскислителей наблюдается увеличение количества включений шпинели, что говорит о разрушении футеровки сталеразливочного ковша [4,5,6,7].

Для определения основных типов неметаллических включений с целью подтверждения результатов метода ФГА были проанализированы пробы металла одной из плавок методом микрорентгеноспектрального анализа на электронном микроскопе. На основании этих данных было установлено, что основными типами НВ являются силикаты, алюмосиликаты, шпинели и шлаковые включения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-29-24146 мк «Разработка фундаментальных основ комплексной, энерго и ресурсоэффективной, безопасной для окружающей среды технологии производства стратегически важных коррозионностойких хромистых сталей, основанной на экономном легировании, использовании и переработке техногенных отходов предприятий металлургической индустрии»

Выражение благодарности

Выражается благодарность научным руководителям академику РАН Григоровичу К.В. и Комоловой О.А.

Список литературы:
1. Колпаков С.В., Старов Р.В., Смоктий В.В. Технологии производства стали в современных конвертерных цехах. Машиностроение. 1991, стр. 216 – 263.
2. Дюдкин Д.А., Гринберг С.Е. Оптимизация режимов внепечной обработки стали/ Труды 9-го конгресса сталеплавильщиков. 2007, стр. 363 - 367.
3. Murillo Moreira, Pedro Brossi. Steel ladle energy savings by refractory lining design. Santiago, Chile. Unitecr. 2017, p. 411- 415.
4. Constantin Nicolae, Adrian Ioana, Lucian Paunescu, Cristian Dobrescu . Contribution to impromoving the durability of the refractory lining of the steel ladles. Chemistry and Material Science. Vol No 79. 2017, p. 201- 220.
5. Zhang L. Nucleation, Growth, Transport and Entrapment of Inclusions During Steel Casting. JOM, vol.65 No 9. 2013, p. 1138–1144.
6. Jin Ma, Bo Zhang, Daokui Xu, En- Hou Han, Wei Ke. Effects of inclusion and loading direction on the fatigue behavior of hot rolled low carbon steel. International Journal Of Fatigue No 32. 2010, p. 1116-1125.
7. Берг Х., Герлинг Р. Влияние внепечной обработки на износ футеровки сталеразливочных ковшей/ Чёрные металлы No 6. 2005, стр. 27-32.

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО И ФАЗОВОГО СОСТАВА ВТОРИЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ ЧЁРНОЙ И ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

Жильцова Е.Е.

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

По некоторым оценкам, в настоящее время в РФ ежегодно образуется более 284 млн. т. твёрдых отходов металлургии, большая часть из которых не вовлекается в рециклинг. Для разработки эффективных технологических схем их переработки перед проведением расчётов и экспериментов необходимо детальное исследование химического и фазового состава.

Для исследования были взяты следующие вторичные материалы производств, представленные в таблице 1.

Табл. 1. Химический состав исследуемых вторичных материалов, %

Материал	Содержание, %																	
	Fe	Zn	Pb	Al	Si	Ca	Mg	Ti	K	Mn	Cr	Cu	Cl	Ba	C	P	V	S
Пыль ЭДП	24,46	29,7	0,3	0,26	1,19	4,65	0,7	0,05	1,2	1,49	0,15	0,13	0,89	0,02	2	0,07	0,04	0,79
Цинковый кек	34,24	15,13	3,71	0,42	1,63	3,1	0,57	0,04	0,2	0,75	<0,01	2,92	0,03	1,25	0,24	<0,01	0,09	5,72
Хвосты флотации медного производства	42,32	3,11	0,26	1,98	12,36	2,35	0,38	0,16	0,72	0,06	0,08	0,44	0,03	0,22	0,17	0,09	0,09	1,2
Красный шлам	34,84	-	-	6,76	4,07	6,62	0,39	2,8	0,052	0,20	-	-	-	-	-	0,37	-	0,48

Табл. 2 – Распределение форм цинка и свинца в ПЭДП, %

Фазы Zn	Содержание, отн. %	Фазы Pb	Содержание, отн. %
Хлориды + сульфаты	0,04	Хлориды	0,76
Оксиды	46,8	Оксиды + сульфаты + металл	16,48
Сульфиды	0,06	Силикаты	75,62
Ферриты	53,1	Сульфиды	0,39
		Ферриты	6,75

Пыль электродуговой печи (ЭДП) – побочный продукт электросталеплавильного производства с высоким содержанием цинка, свинца и железа. С помощью рентгенофазового

анализа было установлено, что основными минералами всех образцов были $ZnFe_2O_4$, ZnO, C, Fe_3O_4, KCl, NaCl. В таблице 2 представлены результаты анализа форм цинка и свинца.

Полученные данные свидетельствуют, что содержания хлоридов и сульфидов цинка в пыли малы и основными цинксодержащими фазами являются феррит и оксид в примерно равном соотношении.

Цинковый кек, помимо основного компонента – цинка, содержит сопутствующие компоненты, такие как свинец, медь, кадмий. Результаты рентгенофазового анализа показали, что основными фазами цинкового кека являются феррит цинка-меди ($Zn_{1-x}Cu_xFe_2O_4$), сфалерит ($Zn_{1-x}Fe_xS$), гипс ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), ктеназит ($Cu_{2.4}Zn_{2.6}(SO_4)_2 \cdot (OH)_6 \cdot 6H_2O$), бианкит ($ZnSO_4 \cdot 6H_2O$), англезит ($PbSO_4$). В таблице 3 представлены результаты химического фазового анализа цинкового кека.

Табл. 3 – Распределение форм цинка, меди и кадмия в цинковом кеке, %

Фазы Zn	Содержание, отн. %	Фазы Cu	Содержание, отн. %	Фазы Cd	Содержание, отн. %
Сульфаты	15,2	Сульфаты	44,8	Сульфаты	16,6
Оксиды	12,4	Оксиды	2,3	Оксиды	13,7
Сульфиды	5,2	Сульфиды	5,8	Сульфиды	0,8
Ферриты	67,2	Ферриты	47,1	Ферриты	37,9
				Другое	31

Анализы показали, что цинк, медь и кадмий находятся, в основном, в сложных ферритах, но есть также значительное содержание сульфатов, оксидов и недоокисленных сульфидов.

Хвосты флотации, полученные путём переработки медеплавильных шлаков, имеют в своём составе значительные содержания меди и цинка, которые находятся в форме труднорастворимых фаз.

Установлено, что основными фазами хвостов являются фаялит Fe_2SiO_4, диопсид $CaMgSi_2O_6$, франклинит $ZnFe_2O_4$, сфалерит $Zn_{1-x}Fe_xS$, гиббсит $Al(OH)_3$. В таблице 4 представлены результаты химического фазового анализа хвостов флотации.

Табл. 4 – Распределение форм цинка и меди в хвостах флотации медного производства, %

Фазы Zn	Содержание, отн. %	Фазы Pb	Содержание, отн. %
Сульфаты	5	Сульфаты	15
Оксиды	7	Оксиды	1
Сульфиды	9	Сульфиды	55
Силикаты	30	Ферриты	29
Ферриты	49		

Красный шлам – отход производства глинозёма по методу Байера. Содержание железа в них в пересчёте на Fe_2O_3 колеблется в пределах 20-55%. Также эти отходы содержат значительные количества алюминия, титана и редкоземельных элементов. Основными железосодержащими минералами красного шлама по данным рентгенофазового и мессбауэровского анализов является гематит (α-Fe_2O_3). Другими основными фазами были катоит $Ca_3Al_2Si_3(OH)_{12}$, каолинит $Al_2Si_2O_5(OH)_4$, гидрогранат $Al_2Ca_3(OH)_{12}$, диаспор AlOOH.

Полученные данные позволили разработать физико-химические основы новых эффективных процессов переработки этих вторичных материалов металлургического производства.

Выражаю благодарность заведующему лаборатории физикохимии и технологии переработки железорудного сырья (№3), к.т.н., Дюбанову Валерию Григорьевичу.

ЭНЕРГО И РСЕУРСОСБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ДИОПСИДА С ПОЛУЧЕНИЕМ ЧЕРНОВОГО СКАНДИЕВОГО КОНЦЕНТРАТА

Зайцева А.Д.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047, Россия, Москва, Миусская пл., 9, e.n.kuzin@maul.ru

Развитие промышленности диктует спрос на новые материалы, отличающиеся повышенными характеристиками. Для придания особых свойств сплавам используют процесс легирования, когда в металл вводят заданные количества легирующих элементов, существенно изменяя его физические и химические свойства.

Одним из наиболее востребованных легирующих материалов в процессах получения алюминиевых сплавов является скандий. Скандий - рассеянный (в отдельных источниках редкоземельный) элемент, позволяющий повысить предел текучести и прочности алюминиевых сплавов на 10 и 25 % соответственно.

В качестве сырья для добычи скандия могут быть использованы красные шламы, гидролизная серная кислота производства пигментного диоксида титана, растворы подземного выщелачивания урана и др. Существующие технологии добычи скандия – экологически и технологически небезопасны (работа с жидкими экстрагентами на основе смеси ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты (Д2ЭГФК) и трибутилфосфата (ТБФ) в керосине) и сопровождаются образованием огромных количеств отходов (загрязненный гипс, кремнеземистый остаток). Как результат, стоимость производимого чернового скандиевого концентрата в дальнейшем существенно вырастает за счет косвенных издержек (плата за размещение отходов, необходимость обеспечения пожаробезопасности, потери жидкого экстрагента) [1].

Основной задачей данной работы является обобщении всех полученных исследований, проведенных автором на базе лаборатории промышленной экологии РХТУ им. Д. И. Менделеева с формированием экономически эффективной, экологически и технологически безопасной технологии получения скандиевого концентрата.

В качестве источника скандия был выбран диопсид ($CaMg(Si_2O_6)$) содержание скандия в котором может доходить до 100 – 120 г/тонну. Процесс вскрытия руды проводят аналогично традиционным методикам переработки рудных концентратов: сернокислотное выщелачивание с добавкой фторидов при повышенной температуре в течение 4 – 6 часов. Полученный раствор фильтруют для отделения непрореагировавшей руды, кремнеземистого осадка и гипса, а маточный раствор направляют на экстракцию скандия. В качестве безопасной и эффективной замены жидким экстрагентам в керосине было предложено использовать образцы твердых экстрагентов (далее ТВЭКС) на основе смеси ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты (Д2ЭГФК) и трибутилфосфата (ТБФ) нанесенных на полимерную матрицу. Данные по химическому составу исходных растворов, а также по селективности и эффективности экстракции соединений скандия образцом ТВЭКС из сернокислых растворов переработки диопсида представлены в таблице 1.

Табл. 1. Оценка селективности ТВЭКС при экстракции скандия из растворов с различной концентрацией Sc.

Исх. содер. Sc, мг/л	Содержание металлов в растворе до и после экстракции						Емкость ТВЭКС, мг/мл
	Sc, мг/л	Ti, г/л	Ca, г/л	Fe, г/л	Mg, г/л	Al, г/л	
12,2	12,1	0,65	0,42	17,1	15,9	6,15	Исходн.
12,2	0,01	0,56	0,43	15,9	14,8	5,59	2,01
493	220	0,72	0,33	17,1	16,1	5,54	17,93

Из данных таблицы 1 видно, что ТВЭКС обладает высокой селективностью по отношению к скандию. Полная статическая обменная емкость ТВЭКС составляет 17,9 мг/мл набухшей смолы, при этом реальная обменная емкость для рабочих растворов составила примерно 2,0 мг/мл. В рамках экспериментов было установлено, что реальная динамическая обменная емкость составляет 1,6 – 1,8 мг/мл набухшей смолы [2].

В качестве реэкстрагирующего реагента была выбрана смесь с содержанием 80 – 100 г/л бифторида аммония и 100 г/л сульфата аммония. Линейная скорость пропускания реэкстрагирующего раствора – 2 м/ч. Данные по эффективности процесса реэкстракции скандия указанным раствором с поверхности ТВЭКС представлены на рис. 1.

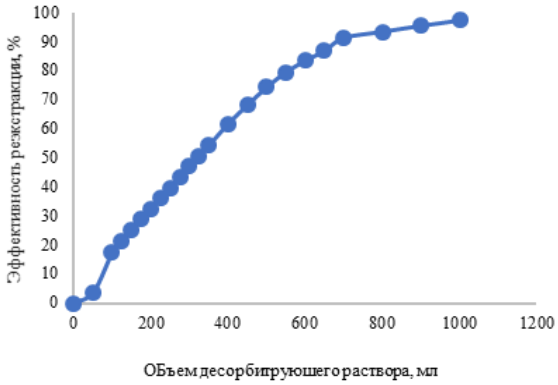


Рис. 1. Реэкстракция скандия с поверхности ТВЭКС

Из данных рисунка 1 видно, что жидкий реэкстрагент на основе смеси сульфата и бифторида аммония позволяют с высокой степенью (до 80 - 90 %) реэкстрагировать скандий с поверхности ТВЭКС. Полученный реэкстракт направляется на осаждение соединений скандия с получением чернового скандиевого концентрата.

Обеденный рафинат частично (до 30 %) направляют на повторное использование для вскрытия руды, а оставшуюся часть, представляющую из себя 20 % раствор серной кислоты, загрязненной соединениями магния, алюминия, железа, титана и кальция отправляют на нейтрализацию оксидом/гидроксидом магния.

Содержание магния в растворе после нейтрализации составляет 40 – 45 г/л или 400 – 500 г/л по $MgSO_4*7H_2O$, а эффективность осаждения примесей составила 99 %. Маточные растворы (отфильтрованные) были подвергнуты вакуумной сушке с получением товарного сульфат магния (удобрение) [1]. Осадок нейтрализации с высоким содержанием фторидов может быть возвращен на стадию вскрытия, что дополнительно снизит себестоимость чернового концентрата. Fe/Al/Ti содержащий остаток может быть использован в качестве пигмента или сырья для производства коагулянтов. Предлагаемая укрупненная схема переработки диопсида с получением чернового скандиевого концентрата предоставлена на рис. 2.

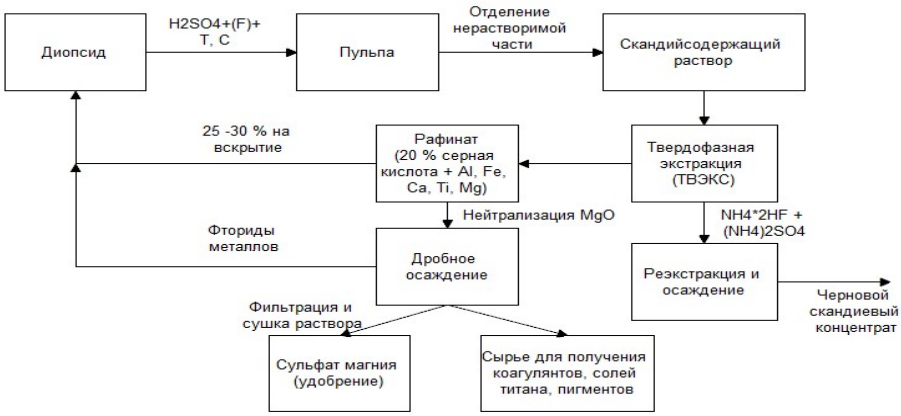


Рис. 2. Схема переработки диопсида с получением скандия, магниевых удобрений и др. продуктов.

Автор выражает свою благодарность научному руководителю Кузину Е. Н., научному консультанту Кручининой Н. Е., а также Галактионову С. С. и Краснощекову А. Н. за помощь в экспериментах и аналитических исследованиях.

Список литературы:

1. Кузин Е. Н., Кручинина Н. Е., Зайцева А. Д., Галактионов С. С., Краснощеков А. Н. Оценка возможности использования твердых экстрагентов на основе Д2ЭГФК/ТБФ в процессах извлечения скандия из сернокислотных растворов переработки диопсида // Вестник Казанского технического университета. 2020, Т.23, №.1, С.64-68.

2. Кузин Е. Н., Кручинина Н. Е., Галактионов С. С., Краснощеков А. Н. Нейтрализация сернокислых растворов при комплексной переработке диопсид содержащих отходов обогащения // Обогащение руд Москва 2019 .N 4.- С. 38-43. DOI: 10.17580/or.2019.04.07

КАРБОТЕРМИЧЕСКОЕ ТВЕРДОФАЗНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ ТЕПЛОЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ

Закунов А.С.
Россия, Москва, ИМЕТ РАН, zakunovimet@yandex.ru

Основным отходом тепловых энергокоплексов является золошлаковые отходы (ЗШО) сжигания твердого углеродного топлива (углей). При этом в настоящее время отсутствует полноценная комплексная схема переработки этого типа отходов. Стоит отметить, что в Российской Федерации основная доля производимой электроэнергии приходится на тепловые электростанции: суммарная мощность атомных электростанций составляет около 30 ГВт, тогда как суммарная мощность тепловых электростанций – 164,6 ГВт. В золошлаковых отходах сжигания углеродного топлива содержатся такие ценные компоненты, как Fe, Al и другие ценные компоненты, что позволяет рассматривать ЗШО как потенциальный источник этих металлов в рамках коплексной переработки этого типа отходов. Получаемая при сжигании твердого топлива зола накапливается в золоотвалах.

В составе золы электростанций обычно присутствует углерод, так называемый недожёг, который препятствует дальнейшему отделению ценных компонентов. Для его удаления применяется метод флотации с получением магнетитового и углеродного концентратов. Для обеспечения максимального восстановления железа дополнительно проводится этап обогащения.

Объектом исследования в данной работе является магнетитовый концентрат золы Омской ТЭС. Состав исследуемого образца концентрата приведен в таблице 1.

Табл. 1 – Химический состав исследуемого образца магнетитового концентрата золы Каширской ТЭЦ.

Элемент	**Al**	**C**	**Ca**	**Fe**	**K**	**Mg**	**Mn**	**Na**	**P**	**S**	**Si**	**Ti**
Масс.%	7,59	1,08	3,16	30,89	0,26	1,25	0,63	0,46	0,25	0,06	15,87	0,34

Эксперимент заключался в обжиге предварительно спрессованных таблеток магнетитового концентрата золы Омской ТЭС с добавками карбоната и сульфата натрия. Обжиг проводится при температурах 1100 и 1200 ºС в предварительно разогретой муфельной печи. После обжига образцы подверглись закалке в жидком азоте. Обожженные таблетки размололи для изучения методом оптической микроскопии. Микрофотография полученного образца представлена на рисунке 1.

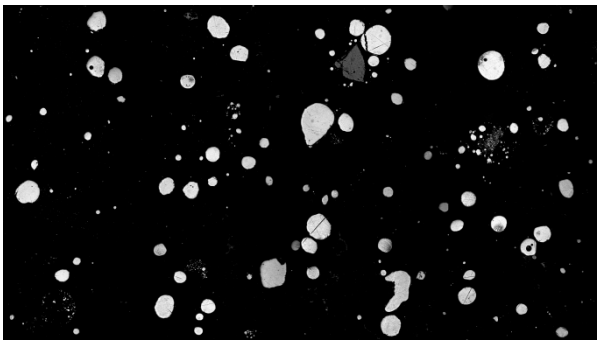


Рис. 1 – Микрофотография обожженного в течение 180 мин при температуре 1200 ºС образца с добавкой 12% Na_2CO_3 с увеличением x100

В результате серии эксперимента были получены значения степени металлизации более 90%, что говорит о высокой степени восстановления магнетитового концентрата. Изучение образцов методом оптической микроскопии показало заметный рост зёрен восстановленного железа. Эти два факта свидетельствуют о возможности отделения восстановленного железа методом магнитной сепарации. После отделения железного концентрата возможно проведение выщелачивания алюминия из хвостов.

Лучший результат был получен в образце с добавкой 12% Na_2CO_3 при обжиге с температурой 1200 ºС 180 минут.

Автор выражает благодарность в содействии в работе всему коллективу Лаборатории №3 ИМЕТ РАН и лично заведующему Дюбанову Валерию Григорьевичу.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЖЕЛЕЗА ИЗ КРАСНОГО ШЛАМА ПО СХЕМЕ ТВЕРДОФАЗНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ-МАГНИТНАЯ СЕПАРАЦИЯ

Зиновеев Д.В.

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

Производство глинозёма в нашей стране и по всему миру наиболее распространенным методом Байера связано с образованием большого количестов отходов – красных шламов. Метод Байера в основном направлен на извлечение из бокситов глинозема и заключается в растворении руды в щелочном растворе с переводом алюминийсодержащих фаз в раствор и образованием нерастворимого остатка, содержащего значительные количества железа, алюминия, титана, натрия, редкоземельных элементов (РЗМ). В настоящее время эти отходы в основном не перерабатываются и накапливаются в специальных шламохранилищах нанося вред окружающей среде. Ежегодно производители глинозема затрачивают значительные средства на строительство новых и поддержание работы старых шламохранилищ. В России уже накоплено более 600 млн т красных шламов и это количество ежегодно увеличивается на 5-8 млн т. Основным компонентом красных шламов являются минералы железа, которых в пересчете на гематит содержится, например, в красном шламе Богословского алюминиевого завода около 50%. При этом сложной химико-минералогический состав не позволяет получать из этих отходов качественные концентраты методами обогащения, что затрудняет извлечение из них железа традиционными методами. Предложено большое количество способов переработки красных шламов, включающих как пирометаллургический, так и гидрометаллургический переделы при этом наиболее перспективным направлением для извлечения из них железа являются методы прямого карботермического восстановления при низких температурах с последующим отделением восстановленного железа магнитной сепарацией. Основной трудностью в реализации данного подхода является слишком малый размер частиц восстановленного железа (не более 15 мкм), отделить которые от пустой породы магнитным разделением затруднительно.

В настоящей работе исследовано влияние добавок солей щелочных металлов, температуры и времени восстановления на размер частиц восстанвленного железа и эффективность его отделения магнитной сепарацией. Показано, что из красного шлама Богословского алюминиевого завода возможно получение концентратов с содержанием железа более 80% при температуре восстановления не выше 1200 ºС.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18- 29-24186: Изучение процессов роста зерен железа при твердофазном карботермическом восстановлении в высокодисперсных многокомпонентных железосодержащих системах на примере красного шлама.

Выражаю благодарность зав. лабораторией №3, к.т.н. Дюбанову В.Г.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РЕЖИМОВ ОСАЖДЕНИЯ НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАРБОНАТА ЦЕРИЯ

Карташева А.И.

Россия, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», anastasia162@yandex.ru

Реализация стратегии развития промышленности редких и редкоземельных металлов предполагает создание полного технологического цикла производства РЗМ на территории РФ. Актуальность работы обусловлена различием технологий получения индивидуальных соединений РЗЭ в России и за рубежом.

На отечественных предприятиях экстракционное разделение РЗЭ группового концентрата ведут из нитратных растворов, а в качестве осадителя применяют более дешевый, чем щавелевая кислота реагент – соли угольной кислоты. Получаемые осадки плохо фильтруемы, что снижает технико-экономические показатели производства. Следует отметить, что сведения о свойствах и режимах получения карбонатов РЗМ крайне противоречивы[1]. В связи с этим в работе изучено влияние на удельную скорость фильтрования пульпы карбоната церия режимов осаждения: температуры (X_1, °С); избытка осадителя – карбоната аммония (X_2, % от СНК); концентрации церия в исходном растворе (X_3, г/л). По результатам исследований, обработанных с применением метода

математического планирования эксперимента, построены поверхности изменения удельной скорости фильтрования пульпы карбоната церия от избытка осадителя и концентрации церия в исходном растворе при различных температурах (рис.1).

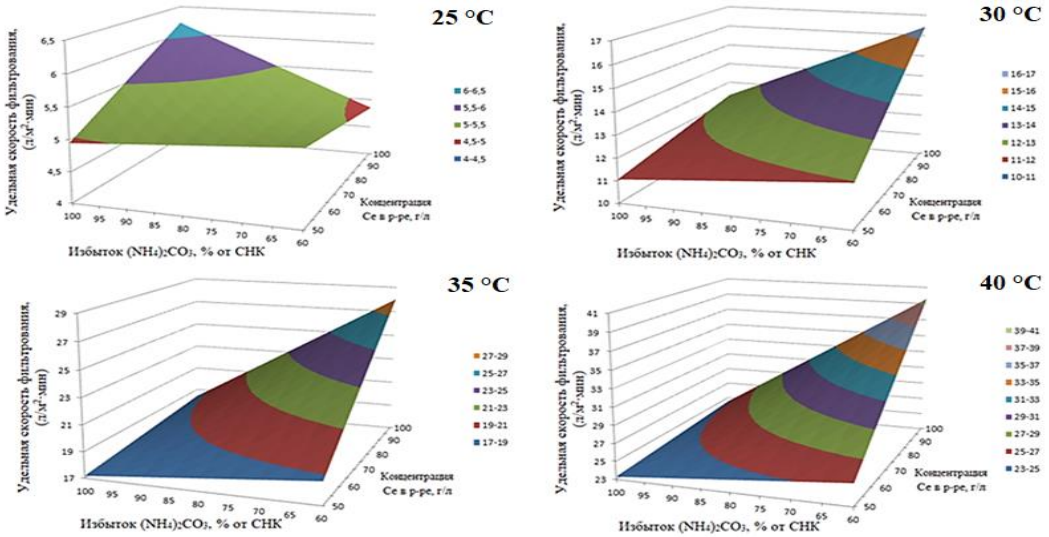


Рис. 1. – Поверхности изменения удельной скорости фильтрования пульпу карбоната церия от избытка осадителя $(NH_4)_2CO_3$ (% от СНК) и концентрации церия в исходном растворе (г/л) при температуре в °С: а) 25; б) 30; в) 35; г) 40

Результаты исследований показали, что повышение температуры с 25 до 30; 35 и 40 °С, при прочих равных условиях (концентрации церия в исходном растворе (г/л), избытке осадителя (% от СНК)), повышает удельную скорость фильтрования пульпы в 2,6; 4,5 и 6,3 раз соответственно, а следовательно и производительность операции фильтрования увеличивается.

Установлено, что при температуре процесса 40 °С; концентрации церия в исходном растворе более 90 г/л; избытке осадителя (карбоната аммония) менее 70 % достигается максимальная удельная скорость фильтрования пульпы равная 36-41 л/(м^2·мин), что в 2 выше полученной в патенте РФ № 2693176 [2].

Автор выражает благодарность научному руководителю профессору, д.т.н. Богатыревой Елене Владимировне.

Список литературы:

1. Соединения редкоземельных элементов. Сульфаты, селенаты, теллуриты, хроматы/ Л.Н. Комиссарова, Г.Я. Пушкина, В.М. Шацкий и др. – М.: Наука, 1986. – 366 с. (Химия редких элементов);

2. Пат. 2693176 Российская Федерация, МПК C 01 F 17/00, C 01 B 32/60. Способ получения карбонатов редкоземельных элементов / В.О Геря, Б.А. Быданов, А.В. Алдушкин, и др.; патентообладатель ООО «ЛИТ». – № 2018147104; заявл. 28.12.18; опубл. 01.07.19, Бюл. №19.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ВАНАДИЯ И НИКЕЛЯ ИЗ МАЗУТНЫХ ЗОЛ ТЭС

Кашеков Д.Ю.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, 119334, Москва, Ленинский проспект 49, e-mail: deniskashekov@mail.ru

На сегодняшний день в шламохранилищах различных ТЭС России накоплено десятки тыс. т зол от сжигания мазута, которые содержат большое количество ванадия и никеля, некоторые соединения которых являются токсичными, что делает такие золы экологически опасными отходами. С другой стороны, золы ТЭС являются перспективным источником ванадия и никеля. Зола с Конаковской ГРЭС содержит около 7,8% ванадия, и 0,6% никеля, и её переработка является не только экологически необходимой задачей, но и может быть экономически целесообразной благодаря извлечению ценных компонентов.

Химический состав золы представлен в табл. 1. Согласно данным РФА, основной фазой в российской золе является магнетит Fe_3O_4. Большая часть ванадия в золе распределена между V_3O_5 (смесь оксидов VO_2 и V_2O_3) и шпинелью $VO{\cdot}Fe_2O_3$. Из-за низкого содержания никеля сложно точно

определить, в каких точно формах он находится. Предположительно, он находится в виде карбида Ni_3C и оксида NiO.

Таблица 1. Содержание основных компонентов в золе.

FeO	NiO	MnO	Na_2O	CaO	MgO	Cr_2O_3	Al_2O_3	V_2O_5	SiO_2	SO_3	C	ППП	Всего
57,86	0,58	0,04	0,36	3,40	0,70	0,01	2,72	7,82	9,05	5,94	4,23	6,3	99,2

Установлено, что при прямом водном выщелачивании исходной золы в течение 60 мин при соотношении Т:Ж = 1:20. степени извлечения ванадия и никеля из золы составляет 1,9% и 0,5% соответственно, что подтверждает экологическую опасность таких отходов. А при выщелачивании раствором 3% серной степень извлечения ванадия и никеля составляет 55,1% и 71,2% соответственно, что связано с хорошей растворимостью VO_2 и NiO в серной кислоте.

Ранее установлено, что для более полного извлечения ванадия необходимо влажное смешивание и брикетирование шихты перед окислительным обжигом. Результаты исследования зависимости окислительного обжига представлены на рис. 1.

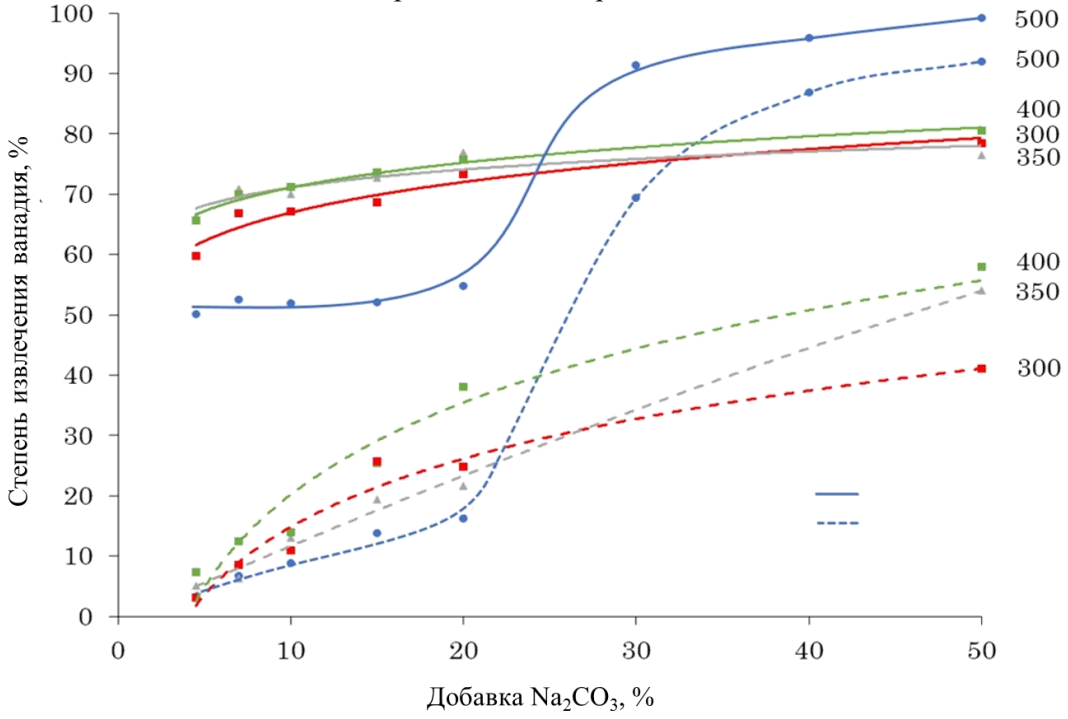


Рис. 1. Зависимость степени извлечения ванадия от добавки соды при различной температуре.

Установлено, что с увеличением количества добавки соды в шихте происходит увеличение степени извлечения ванадия во всём интервале температур. При увеличении температуры окислительного обжига с 300 ºС до 400 ºС степень извлечения ванадия повысилась с 78,5% до 80,5% при 50% добавке соды. Увеличение достигается на стадии водного выщелачивания. Однако при температуре 500 ºС в интервале добавок 4,5-20% наблюдается уменьшение суммарной степени извлечения ванадия до 50,1%-54,8%, причем во многом за счет водного извлечения. Это говорит о том, что в системе наблюдается дефицит катионов натрия для образования растворимых ванадатов. Такое поведение можно объяснить тем, что при температуре 500 ºС нарушается селективность процесса, и карбонат натрия расходуется не на образование различных ванадатов по реакциям (12) – (14), а на образование силиката натрия при взаимодействии карбоната натрия и кварца (15):

В результате термодинамического анализа установлено, что в температурной области 400-500 ºС (673-773 К) получает развитие процесс образования силиката натрия, что подтверждает вышеупомянутое предположение. Согласно расчетам, представленным на рис. 13, для связывания всего SiO_2 (9,1%масс) в силикат натрия необходимо добавить около 16% масс.соды.

Автор объявляет благодарность научному руководителю Садыхову Г.Б., а также коллективу лаб. №1 ИМЕТ РАН за помощь в проведении экспериментов и обсуждении результатов.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований президиума РАН №39 «Фундаментальные основы и энергоэффективные, ресурсосберегающие, инновационные

технологии переработки минерального сырья, утилизации промышленных и бытовых отходов» (регистрационный номер НИОКТР АААА-А18-118032690052-5).

ПОВЕДЕНИЕ ВАНАДИЯ ПРИ ТЕРМОГИДРОЛИЗЕ СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ ЖЕЛЕЗА С РЕГЕНЕРАЦИЕЙ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

Кирюшкин А.А.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, flexiy7@yandex.ru

В ИМЕТ РАН разрабатывается новый способ переработки титаномагнетитового сырья. По этой технологии после восстановительного обжига титаномагнетитового концентрата образуется титанованадиевый шлак (5-10% FeO, 30-60% TiO_2 , 1-5% V_2O_5). При его солянокислотном разложении практически весь ванадий переходит в раствор [1-2]. Проблема переработки такого раствора еще не изучена, в связи с чем довольно актуальным становится вопрос извлечения ванадия при утилизации этих растворов.

В настоящий момент достаточно хорошо исследована и применяется утилизация отработанных железосодержащих солянокислых растворов с регенерацией соляной кислоты [3, 4]. Например, «Benelite process» – получение искусственного рутила из ильменитовых концентратов. Технология включает в себя высокотемпературный гидролиз растворов $FeCl_2$ при 600-900ºС с улавливанием полученного HCl в абсорбционной колонне и получением 18-20%-ной соляной кислоты и образованием товарного твердого продукта Fe_2O_3. Этот же способ предлагается применить при утилизации ванадийсодержащих солянокислых растворов, что позволит получить ванадий в твёрдом продукте и регенерировать соляную кислоту.

В данной работе представлены промежуточные результаты исследования поведения ванадия и железа при термогидролизе солянокислых растворов с получением твердого продукта и регенерацией соляной кислоты.

Для проведения исследования была собрана лабораторная установка (рис. 1). С целью изучения влияния температуры термического гидролиза на состав твердых продуктов был использован модельный раствор $FeCl_2$ (образующийся в растворе в результате взаимодействия Fe и HCl) и V_2O_5, а процесс проводился при 800ºС и 1050ºС в течении 4 часов.

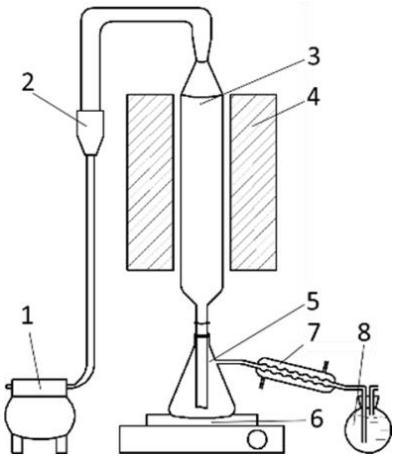


Рис. 1. – Схема лабораторной установки для термогидрозиза, где:
1 – компрессор, 2 – диспергатор раствора, 3 – кварцевый реактор, 4 – трубчатая печь,
5 – отделитель твердых частиц, 6 – песчаная баня, 7 – холодильник-конденсатор,
8 – абсорбер HCl

Для обеспечения максимальной производительности установки на исходных модельных растворах, содержащих хлорид железа и пентаоксид ванадия, были проведены исследования зависимости расхода $FeCl_2$ от концентрации исходного раствора при диспергировании в течение 60 минут. Было установлено, что с ростом концентрации расход пропорционально увеличивается до 1,21-1,29 г/ч, но затем снижается до 1,16-1,20 г/ч в связи с особенностями работы используемого диспергатора. Обнаружено, что при его продолжительной работе подаваемый раствор частично насыщается, что приводит к увеличению плотности и вязкости [5].

С целью определения наилучшей концентрации, при которой расход будет достаточно высоким, но при этом не будет существенно снижаться со временем, было проведено изучение влияния продолжительности диспергирования на расход $FeCl_2$, в течение 4-х часов. На основе проведенного исследования установлено, что оптимальной концентрацией является 225 г/л $FeCl_2$, позволяющей достигнуть расхода около 1,27 г/ч в пересчете на $FeCl_2$. Соответственно, в дальнейшем использовался раствор с содержанием 225 г/л $FeCl_2$ и 10 г/л V_2O_5, что приблизительно соответствует отношению концентраций ванадия и железа в реальных растворах.

В исходном солянокислом растворе, согласно [6], ванадий может находиться в виде V^{3+} и VO^{2+}, а железо присутствует в виде Fe^{2+}. Образование этих форм возможно по реакциям, происходящим при приготовлении раствора:

$$Fe + 2HCl = FeCl_2 + H_2 \quad (\Delta G^{298} = -112 \text{ КДж/моль}) \quad (1)$$

$$4Fe + 3V_2O_5 = 2Fe_2O_3 + 3V_2O_3 \quad (\Delta G^{298} = -646 \text{ КДж/моль}) \quad (2)$$

$$V_2O_3 + 6HCl = 2VCl_3 + 3H_2O \quad (\Delta G^{298} = -24 \text{ КДж/моль}) \quad (3)$$

$$V_2O_5 + 6HCl = 2VOCl_2 + Cl_2 + 3H_2O \quad (\Delta G^{298} = 35 \text{ КДж/моль}) \quad (4)$$

Исходя из термодинамического потенциала последней реакции (4), образование оксидихлорида ванадия (IV) в растворе маловероятно.

При термогидролизе происходит окисление Fe^{2+} до Fe^{3+} с образованием гематита и соляной кислоты по реакции (5):

$$4FeCl_2 + O_2 + 4H_2O = 2Fe_2O_3 + 8HCl \quad (\Delta G^{1100} = -749 \text{ КДж/моль}) \quad (5)$$

Согласно данным РФА, твёрдый продукт, полученный после термогидролиза раствора при 800ºС, состоит из оксида железа (III) и небольшого количества ортованадата железа $FeVO_4$. Из этого можно предположить, что весь (или в большей части) ванадий, подвергавшийся термогидролизу, окисляется до V^{5+}:

$$V_2O_3 + O_2 = V_2O_5 \quad (\Delta G^{1100} = -156 \text{ КДж/моль}) \quad (6)$$

$$2VCl_3 + O_2 + 3H_2O = V_2O_5 + 6HCl \quad (\Delta G^{1100} = -293 \text{ КДж/моль}) \quad (7)$$

Затем возможно образование $FeVO_4$ по реакции (8) [7]:

$$Fe_2O_3 + V_2O_5 = 2FeVO_4 \quad (8)$$

По результатам РФА твердого остатка, полученного при термогидролизе при 1050ºС, установлено, что он состоит только из гематита. Образование ортованадата железа в таких условиях невозможно, так как он разлагается при температуре 840ºС с образованием Fe_2O_3 и V_2O_5 [8]. В связи с тем, что значительных количеств V_2O_5 не обнаружено, можно предположить два варианта (или их совокупность). Возможно, ванадий входит в состав соединений, количества которых ниже предела чувствительности РФА. Также, он может не образовывать отдельных фаз и быть сосредоточен в гематите. Как известно, оксиды железа и ванадия образуют непрерывный ряд твердых растворов состава $(Fe_{1-x}V_x)_2O_3$ [6].

Автор выражает благодарность с.н.с. лаборатории №1 ИМЕТ РАН Гончарову К.В. за руководство и сотрудничество.

Список литературы:

1. Садыхов, Г. Б. Особенности фазового состава ванадийсодержащих титановых шлаков от восстановительной плавки титаномагнетитового концентрата Куранахского месторождения / Г. Б. Садыхов, К. В. Гончаров, Т. В. Олюнина, Т. В. Гончаренко // Металлы. – 2010. – №4, – С. 3-10.

2. Sadykhov g.b. Titanium-vanadium slags produced upon the direct reduction of iron from titanomagnetite concentrates Sadykhov G.B., Karyazin I.A. Russian Metallurgy (Metally). 2007. т. 2007. № 6. с. 447-454.

3. Титан / В. А. Гармата [и др.] – М.: Металлургия, 1983. – 559 с.

4. A1 1351176 SU. C23F 1/46, C23G 1/36. Способ регенерации отработанной соляной кислоты / Гостев Г. Г., Дуксин А. И., Козий Ф. И., Рукин В. В. №3932825/02; Заявл. 18.07.1985

5. Якименко, Л.М. Производство хлора, каустической соды и неорганических хлорпродуктов / Л. М. Якименко. – М.: Химия, 1974. – 600 с.

6. Комплексная переработка ванадиевого сырья: химия и технология / В. Г. Мизин [и др.] – Екатеринбург: УрО РАН, 2005.

7. Фотиев А. А. Ванадаты: Состав, синтез, структура, свойства / А. А. Фотиев, Б. В. Слободин, М. Я. Ходос – М.: Наука, 1988. – 267 с.

8. База данных свойств веществ. Свойства вещества: железа (III) ортованадат [Электронный ресурс]. – URL: http://chemister.ru/Database/properties.php?dbid=1&id=4452

АНАЛИЗ ИЗМЕНЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ СЕРЫ В МЕТАЛЛЕ НА РАЗЛИЧНЫХ ЭТАПАХ ПРОИЗВОДСТВА ТРУБНОЙ МАРКИ СТАЛИ

Миронова В.С.
РФ, НИТУ «МИСиС», e-mail: viktoria.20015@yandex.ru

В проведенном исследовании определялось изменение содержания серы в пробах металла по всей технологической цепочке производства (ДСП – АКП – ВД – МНРС) трубной марки стали. В работе было проанализировано 80 паспортов промышленных плавок стали марки 09Г2С.

Уменьшение концентрации серы в металле определялось изменением содержания серы на каждом из участков технологической цепочки производства по отношению к предыдущему.

Для этого были посчитаны средние значения концентрации серы на каждом участке

$$[\overline{S}] = \frac{\sum_{i=1}^{n}[S]_i}{n}, \quad (1)$$

где $[\overline{S}]$ – среднее значение концентрации серы, мас. %;
$[S]_i$ – значение содержания серы в металле на i плавке, %;
n – количество плавок, шт.

Были рассчитаны среднеквадратичные отклонения (СКО), которые определяются по следующей формуле

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}([S]_i - \overline{[S]})^2}{(n-1)}}, \quad (2)$$

где σ – среднеквадратичное отклонение.

Средние значения концентраций серы в металле и СКО на всех этапах производства (ДСП-АКП-ВД-МНРС) представлены на рисунке 1.

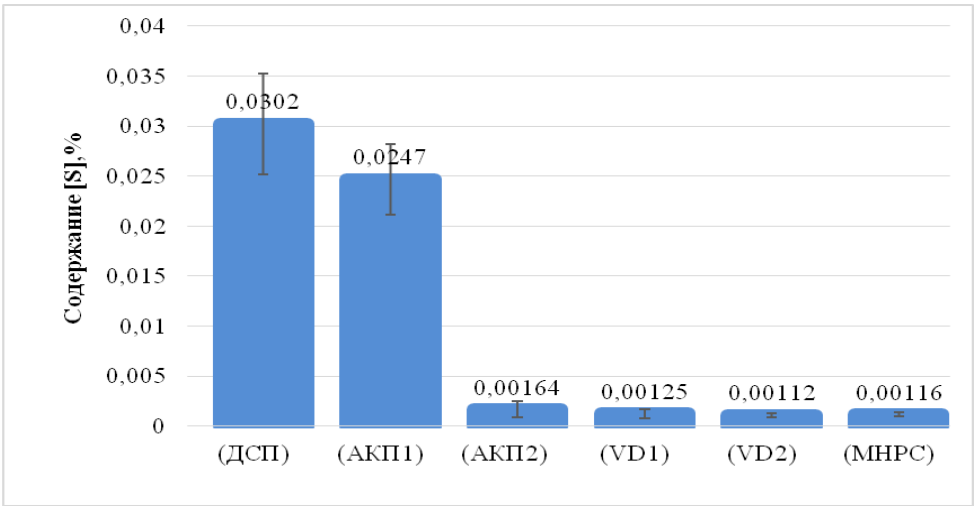


Рис. 1- Содержание серы на всех этапах производства

Уменьшение содержания серы в металле на разных этапах производства показано на рисунке 2.

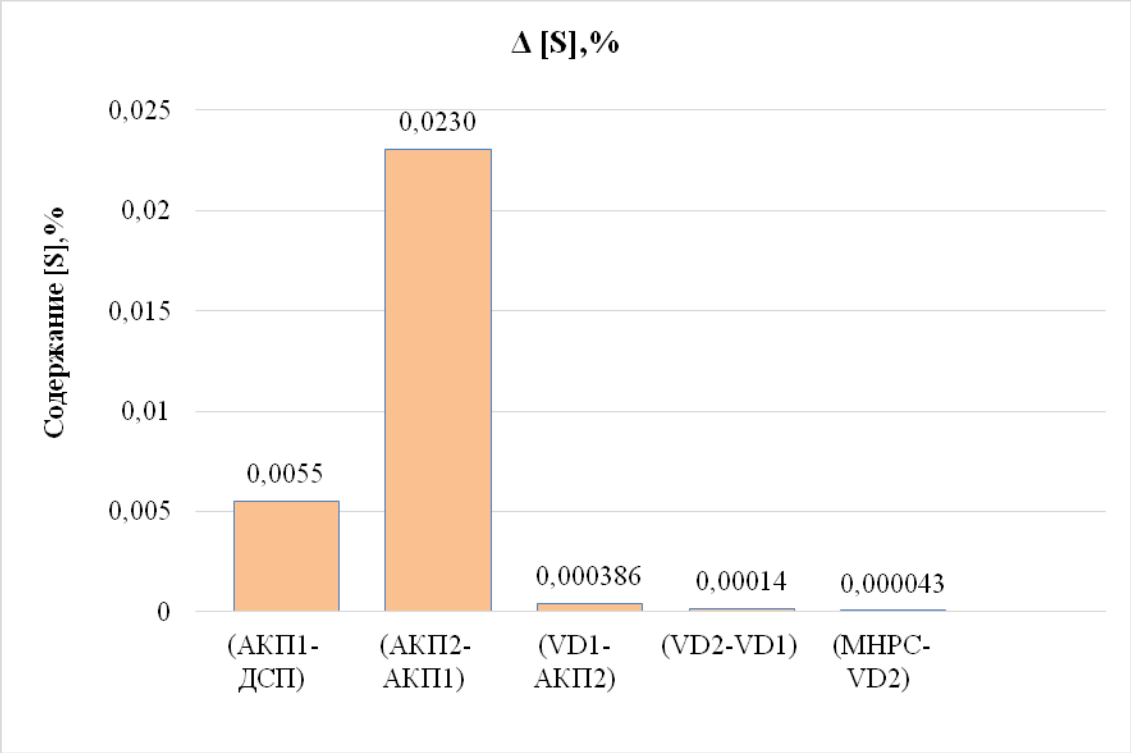


Рис. 2 – Уменьшение содержания серы в металле на разных этапах производства

Как видно из графика наибольшее снижение серы было зафиксировано во время обработки стали на агрегате ковш – печь.

Анализ показал, что во время выпуска металла из ДСП в сталь - ковш (участок ДСП - АКП1) происходит удаление серы из металла в среднем на 55 ppm. Наибольшее снижение содержания серы в металле происходит во время обработке металла на агрегате ковш-печь (АКП1 – АКП2) и составляет 230 ppm. На участке вакуумирования и разливки стали активного процесса десульфурации не наблюдается.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю к.т.н О.А. Комоловой.

АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИИ КОВШЕВОЙ ОБРАБОТКИ IF СТАЛИ

Морозов А.О.

Россия, ИМЕТ РАН, morozov-morozov.an@yandex.ru

Современные тенденции в автомобилестроении направлены на снижение массы автомобиля и повышение его безопасности. Эти задачи решаются за счет использования сверхнизкоуглеродистых марок стали, таких как IF, из которых методом штамповки и глубокой вытяжки производятся корпуса автомобилей. Высокая прочность в сочетании с высокой штампуемостью IF стали позволяет использовать прокат меньшей толщины в конструкции кузова автомобиля, что обеспечивает снижение его массы, сохраняя при этом высокие прочностные характеристики. Для повышения качества IF стали необходимо контролировать содержание растворенного азота и углерода в металле, а так же состояние поверхности листового проката. Причина возникновения большинства дефектов поверхности листа, связана с неметаллическими включениями (НВ) [1].

В работе проведен анализ трех плавок действующей технологии ковшевой обработки IF стали в кислородно-конвертерном цехе. Для этого были отобраны пробы металла по технологической цепочке (ковш-печь → вакууматор → МНЛЗ → сляб).

Отобранные пробы металла были проанализированы с использованием метода фракционного газового анализа (ФГА) - восстановительного плавления образца в графитовом тигле в токе несущего газа (гелий) в печи сопротивления [2,3,4] с целью определения количества кислорода в различных типах неметаллических включений. После обработки кривой газовыделения кислорода с помощью программного обеспечения OxSeP Pro были выделены три основные группы НВ: алюминаты, силикаты и шпинели. На рисунках 1, 2 и 3 представлены зависимости распределения

НВ каждого типа в образцах металла на этапах производства IF-ВН стали после срыва вакуума. Помимо содержания НВ метод ФГА позволяет определить содержание общего кислорода и азота в металле. Данные по общему кислороду и азоту в металле представлены на рисунках 1-3.

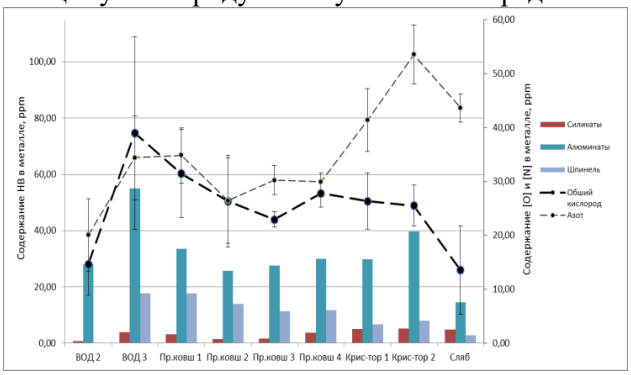


Рис. 1 - Результаты фракционного газового анализа металла образцов плавки 1

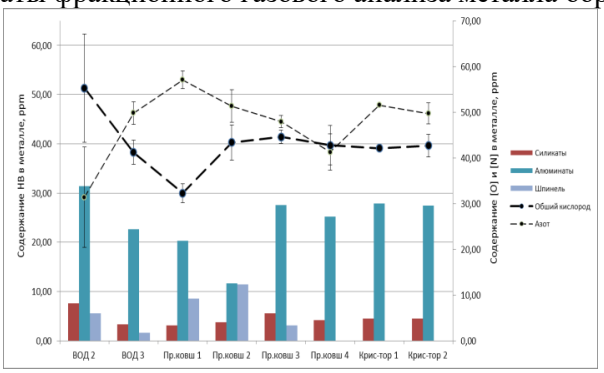


Рис. 2 - Результаты фракционного газового анализа металла образцов плавки 2

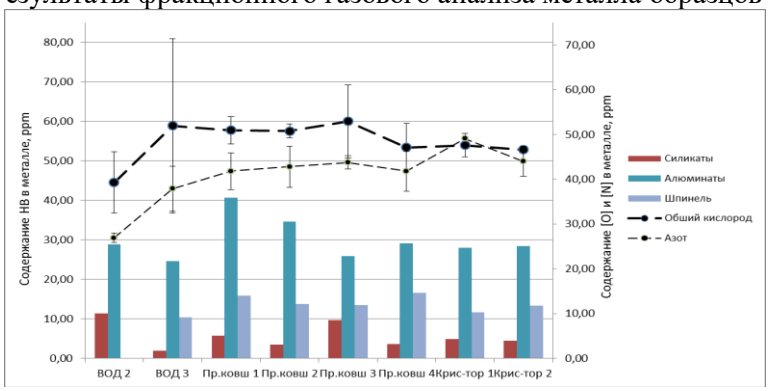


Рис. 3 - Результаты фракционного газового анализа металла образцов плавки 3

После проведения вакуумной обработки, ввода раскислителей и легирующих, основными типами НВ являются алюминаты, включения силикатов и шпинели наблюдаются в меньшем количестве.

Анализ существующей технологии ковшевой обработки IF-стали показал, что в ходе обработки стали на агрегате вакууматор после срыва вакуума, происходит увеличение содержания азота в стали. После проведения вакуумной обработки содержание азота находится в диапазоне 20-30 ppm, к моменту выпуска металла в промковш содержание азота увеличивается ещё на 15 ppm из-за вторичного окисления. В период разливки содержание азота в металле в промковше преимущественно не изменяется, однако, его содержание в металле в кристаллизаторе увеличивается на 10 ppm.

Для подтверждения результатов ФГА и выделенных основных типов НВ была проанализирована проба металла от сляба методом микрорентгеноспектрального анализа на электронном микроскопе. На основании полученных данных было установлено, что основными типами НВ являются сложные оксидные соединения типа Mn-Si-Ti-Mg-AlO_x. Металлографический анализ подтвердил результаты ФГА по основным группам включений, находящимся в пробе сляба.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-29-24146 мк «Разработка фундаментальных основ комплексной, энерго и ресурсоэффективной,

безопасной для окружающей среды технологии производства стратегически важных коррозионностойких хромистых сталей, основанной на экономном легировании, использовании и переработке техногенных отходов предприятий металлургической индустрии».

Выражение благодарности

Выражается благодарность Комоловой О.А., Григоровичу К.В.

Список литературы:

1. Явойский В.И. Неметаллические включения и свойства стали. Металлургия. 1980 . стр.169-172.
2. Григорович К.В., Красовский П.В., Исаков С.А. Обработка и интерпретация результатов фракционного газового анализа. Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2002, №9, Т. 68, С.3-9.
3. Григорович К.В., Красовский П.В., Трушникова А.С. Анализ неметаллических включений - основа контроля качества стали и сплавов. Аналитика и контроль, 2002, Т. 6, №2, С. 133-142.
4. Krasovskii P.V., Gruner W. and Grigorovitch K.V.: “Comparative Study of Oxide Speciation in Steel by Inert Gas Fusion Technique”, Steel Res. Int. 2006,– 77, – no. 1, pp. 50–58.

РАЗРАБОТКА ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ЗАРОЖДЕНИЯ И УДАЛЕНИЯ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В РАСКИСЛЕННОЙ АЛЮМИНИЕМ СТАЛИ В КОВШЕ

Погодин А.М.

Россия, ИМЕТ РАН, lpog1l@yandex.ru

Одной из главных качественных характеристик стали является степень ее чистоты по неметаллическим включениям (НВ), которая влияет на анизотропию свойств, порог хладноломкости, свариваемость, склонность к старению, технологическую пластичность, контактную прочность и т.д. При деформации во время прокатки, ковки, штамповки НВ выступают в качестве концентраторов напряжения и могут вызвать образование трещин, которые в дальнейшем являются очагами последующего усталостного разрушения готового изделия.

На сегодняшний день существуют математические модели, которые достаточно подробно описывают процессы зарождения, роста и удаления неметаллических включений в стальном расплаве. Однако, на данный момент отсутствует интегральная математическая модель, которая имитирует процессы зарождения, модификации, роста и удаления неметаллических включений в зависимости от различных управляющих воздействий. Данная работа посвящена разработке такой физико-математической модели. Целью исследования является создание программного обеспечения, моделирующего процессы зарождения, модифицирования и удаления НВ в ковше в зависимости от различных управляющих воздействий, что позволит разрабатывать рациональные технологии производства.

Был проведен анализ существующих на сегодняшний день математических моделей [1-6], выявлены их слабые и сильные стороны. На основании законов термодинамики необратимых процессов и уравнений материальных балансов [7] была разработана математическая модель и итерационный алгоритм расчета количества образовавшихся НВ и их удаление в раскисленной алюминием стали. В качестве исходных данных при расчете образования НВ используются следующие параметры: масса металла; его температура и химический состав. После ввода исходных данных, программа определяет возможность зарождения каждого типа оксидного неметаллического включения в ковше. Таким образом, удается вычислить количество первичных оксидных включений каждого типа, образующихся во время обработки металла на агрегате ковш-печь. Главной особенностью данной модели является то, что при расчете образования НВ учитываются уравнения материального баланса.

Для моделирования удаления неметаллических включений в процессе ковшевой обработки стали использовали критерий Стокса, характеризующий всплывание неметаллических включений в расплаве. После расчета критерия Стокса проводится проверка условия на возможность захвата включения заданного размера пузырьком газа и его переноса в шлаковую зону из расплава при донной продувке при раскислении стали в ковше. В качестве исходных данных, для расчета количества удалившихся включений, используются данные по общему содержанию оксидных включений в расплаве. В результате расчета подпрограммы получаем остаточное содержание оксидных включений в жидком металле.

Разработанный алгоритм лег в основу программного обеспечения, рассчитывающего количество разных типов образовавшихся НВ и их удаление в процессе раскисления стали алюминием в ковше. С помощью разработанной программы была проведена оценка образования и удаления включений типа Al_2O_3 различного размера на агрегате ковш-печь для стали марки 13ФХА, выплавляемой в ОАО «ОМК – Сталь». Был произведен сравнительный анализ результатов расчета программы с результатами фракционного газового анализа (ФГА) по остаточному количеству включений типа Al_2O_3 в металле на АКП (рис. 1) [8]. На основе полученной хорошей сходимости между результатами ФГА металла и расчетами по программе можно сделать вывод об адекватности разработанной математической модели.

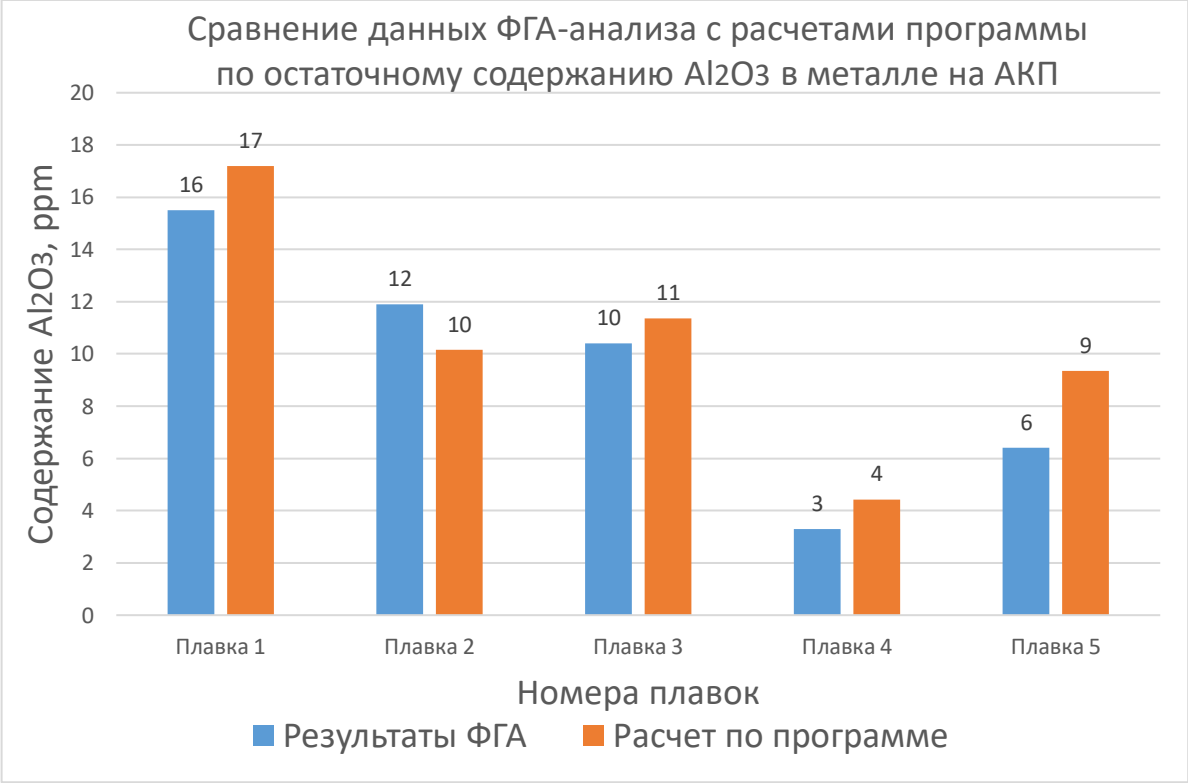


Рис. 1.- Сравнение данных модели с данными ФГА по остаточному содержанию включений типа Al_2O_3 в металле на АКП

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-29-24146 мк.

Выражение благодарности

Выражается благодарность научным руководителям Комоловой О.А. и Григоровичу К.В.

Список литературы:

1. Mapelli C., Barella S., Gruttadauria A., Mombelli D. Prevision of inclusional content in structural steel. // 5th International Congress on the Science and Technology of Steelmaking 2012, Dresden, Germany. 2012. pp 1-9.

2. Seshadri V., Antônio da Silva C., Alves da Silva I. A physical modelling study of inclusion removal in tundish using inert gas curtain. Tecnol. Metal. Mater. Miner., São Paulo, v. 9, n. 1, 2012. pp. 22-29.

3. Zhang L., Thomas B.G., Wang X., Cai K. Evaluation and control of steel cleanliness – review, Dept of Mech. Engg. Beijing. China. 2002. pp. 431-452.

4. Lifeng ZHANG. Fluid flow and inclusion removal in molten steel continuous casting strands. Fifth International Conference on CFD in the Process Industries CSIRO, Melbourne, Australia 13-15 December. 2006. pp. 1-9.

5. Лясников В.Н., Колубаев А.В., Викарчук А.А. и др. Перспективные материалы: учебное пособие. ТГУ, 2013. – Т. V. – 422 с.

6. Pérez J. Inclusion Control Model in Ladle Metallurgy Furnace / McMaster University, Master's thesis, Ontario, 2012. p. 131.

7. Комолова. О.А. Моделирование взаимодействия компонентов шлаковой и металлической фаз при производстве стали, разработка алгоритмов и программного обеспечения для описания технологических процессов, Диссертация, М.: НИТУ «МИСиС», 2014.
8. Комолова О.А., Григорович К.В., Горкуша Д.В., Теребикина Д.О. Разработка и использование компьютерных тренажеров в металлургии, Тяжелое машиностроение, Издательство: Фонд поддержки и развития Научно-производственного объединения "Центральный научно-исследовательский институт технологии машиностроения" (Москва), 2017, стр. 55-61.

РЕЦИКЛИНГ СПЕЧЕННЫХ ПОСТОЯННЫХ МАГНИТОВ Nd-Fe-B

Прокофьев П.А.
Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, pav3387@yandex.ru

Увеличение потребления постоянных магнитов Nd-Fe-B наряду с ограниченными ресурсами редкоземельных металлов стимулирует необходимость разработки новых эффективных технологий для переработки спеченных постоянных магнитов.

Целью данной работы является развитие технологических основ процесса переработки постоянных магнитов Nd-Fe-B по схеме магнит-в-магнит при использовании смеси магнитов различных марок и процесса гидрирования компонентов исходных порошковых смесей.

В качестве исходных материалов для переработки использовались магниты марки N42, со следующими гистерезисными характеристиками: Br = 1.31 Тл, jHc = 1093 кА/м, $(BH)_{max}$ = 336 кДж/м^3, и некондиционные магниты марки N33U (имеющие механические повреждения (сколы, трещины и т.д.)) со следующими магнитными свойствами: Br = 1.13 Тл, jHc = 2150 кА/м, $(BH)_{max}$ = 250 кДж/м^3. Химический состав магнитов марки N33U ((мас.%) Nd-20.7, Pr-5.6, Dy-6.6, B-1, Cu-0.22, Al-0.53, Co-0.3, Fe-остальное) характеризуется наличием значительных количеств тяжелого редкоземельного металла, диспрозия, являющегося дефицитным и дорогим компонентом. Смесь магнитов марок N42 и N33U (в пропорции 3:1), предварительно подвергнутых термическому размагничиванию и механическому измельчению, гидрировалась при 250 °C в протоке водорода при давлении 1 атм. После гидрирования смесь исходный материал просеивался для отделения покрытия на основе никеля от смеси порошков Nd-Fe-B. На этапе последующего тонкого измельчения к смеси порошков добавлялся гидрид Nd, полученный в тех же условиях обработки водородом, что и основная порошковая смесь. После тонкого измельчения в среде изопропилового спирта, образцы прессовались в поперечном магнитном поле (не менее 1540 кА/м) с последующим спеканием в вакууме при температуре 1118°C в течении 2 ч. Спеченные заготовки магнитов подвергались термической обработке при 500 °C (выдержка 2 ч) с последующим охлаждением газообразным азотом.

Изучен фазовый состав порошковой смеси (N42 + гидрид Nd) методами рентгеноструктурного анализа. Установлено присутствие гидридов NdH_2, $Nd_2Fe_{14}BH_{1.04}$, оксидные фазы, Nd и примесь γ-Ni. Структура спеченных магнитов, полученных путем вторичной переработки, была изучена методами электронной сканирующей микроскопии и EDX-анализа. Показано формирование структуры «ядро-оболочка», а именно формирование зерен основной магнитной фазы на основе $Nd_2Fe_{14}B$, приграничные области которых, обогащены диспрозием (Рис. 1)

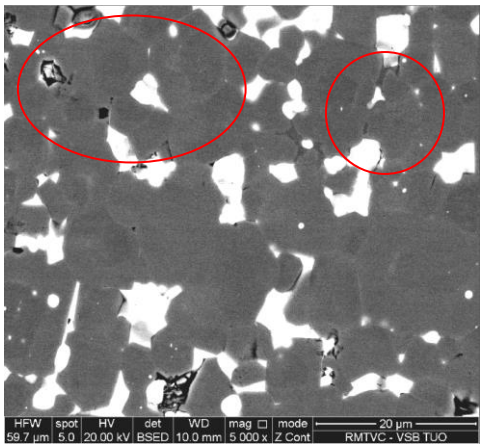


Рис. 1. Микроструктура спеченного магнита Nd-Fe-B, изготовленного из вторичного сырья. СЭМ. Красным показана структура «ядро-оболочка».

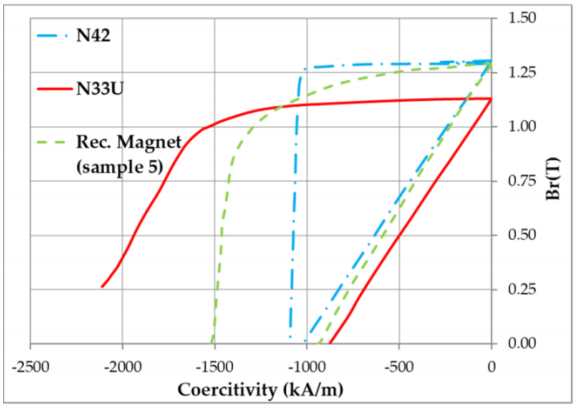


Рис. 2. Магнитные свойства постоянных магнитов, полученных из вторичного сырья.

Размагничивающие части петель гистерезиса магнитов, изготовленных с использованием магнитов марки N42 и высококоэрцитивных Dy-содержащих магнитов (N33U), приведены на рис. 2.

Как видно из рисунка 2 были получены образцы магнитов с коэрцитивной силой, выше чем у магнитов марки N42, что связано с образованием структуры типа ядро-оболочка за счет введения Dy, содержащегося в магнитах марки N33U.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, соглашение №. 14.616.21.0093 (уникальный идентификационный номер RFMEFI61618X0093) и Министерства образования, молодежи и спорта Чешской Республики, проект № LTARF18031.

Выражаю благодарность чл.-корр. РАН Бурханову Г.С. и д.т.н. Кольчугиной Н.Б. за помощь при исследовании.

АНАЛИЗ ПОВЕДЕНИЯ ФОСФОРА ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ КАЧЕСТВЕННОЙ СТАЛИ

Ремизов К.Е.

Россия, ИМЕТ РАН, НИТУ «МИСиС», remkir95@gmail.com

Развитие нефтегазовой промышленности, освоение новых месторождений, реконструкции и прокладка новых нефтепроводов в большой степени определяют основные направления развития трубных марок стали. Различные климатические условия прокладки нефтегазовых трубопроводов предполагают в первую очередь обеспечение высокой надежности эксплуатации труб. Вследствие чего, требования к листовому прокату, предназначенному для изготовления сварных труб, повышаются к прочностным свойствам, низкотемпературной вязкости (KCV–20 до 100 Дж/см^2), хладостойкости (ИПГ– 40 ≥ 90 %), а также хорошей свариваемости и стойкости против коррозионного воздействия. Для улучшения качества стали при работе в низкотемпературных условиях необходимо снизить содержание фосфора, так как он является вредной примесью, приводящей к хладноломкости стали. Процесс дефосфорации базируется на соблюдении технологических параметров, к которым относятся окисленность системы, основность шлака и температурный режим процесса.

В работе проведен статистический анализ влияния окисленности шлака на процесс дефосфорации по данным 24 промышленных плавок ДСП – 160 ЛПК АО «ВМЗ» стали 13ХФА, показывающий довольно тесную связь между окисленностью шлака (FeO+MnO) и конечным содержанием фосфора.

На основе расчета материального баланса плавок для условий выплавки стали в ДСП – 160 ЛПК АО «ВМЗ» проведен расчет равновесного содержания фосфора в металле в зависимости от концентрации оксида железа. В результате расчетов по данным 5 промышленных плавок стали 13ХФА показали, что при содержании (FeO) 28 – 30 % содержание фосфора практически не изменяется.

С помощью программного комплекса «Гиббс» произведена оценка поведения фосфора при попадании печного шлака в сталеразливочный ковш. Попадание печного шлака в сталеразливочный ковш во время выпуска полупродукта из ДСП приводит к увеличению концентрации (P_2O_5) и (FeO). При последующем раскислении в ходе ковшевой обработки стали требуется дополнительные затраты на раскислители, в частности алюминий. Расчет показал, что от попадания печного шлака

в количестве 5 кг и 10 кг на тонну стали содержание фосфора повышается на 0,003 и 0,005 % соответственно. Кроме этого, для сохранения стабильной окисленности при ковшевой обработке требуется дополнительное количество алюминия, при попадании 5 кг шлака на тонну стали увеличивается расход раскилителя на 110 кг, при 10 кг шлака на тонну стали – 210 кг.

АТОМНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ МЕМБРАННОГО СПЛАВА Pd-7.70 мас.% Lu ПОСЛЕ ВОДОРОДНОЙ ОБРАБОТКИ

Русинов Д.А.

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

Аннотация

Методом атомно-силовой микроскопии в режиме отображения фазового контраста показана эволюция структуры поверхности мембраны при ее работе в атмосфере водорода.

Исследование поверхности мембран после водородной обработки было выполнено методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) с использованием сканирующего зондового микроскопа SMENA-A, платформа «Solver» компании НТ−МДТ (г. Зеленоград, Россия) в полуконтактном режиме при комнатной температуре. Изображения поверхности фольги были получены в режимах амплитудного и фазового контраста. Изображение в режиме отображения фазового контраста дает дополнительную информацию о свойствах образца, например, распределение областей с разной жесткостью по поверхности материалов.

Регистрация и отображение фазового сдвига в процессе сканирования при АСМ широко используется в исследованиях наноструктурированных и неоднородных материалов, поскольку АСМ-изображения с поверхности исследуемых образцов, полученные этим методом, позволяют воспроизводить трехмерную структуру поверхности с более высоким разрешением. 3D-профили сечения позволяют оценить особенности поверхности мембраны. Полученные АСМ изображения поверхностей обрабатывали программными средствами визуализации и анализа Nova_1443. Осью Z в трехмерном изображении фазового контраста является угол сдвига фазы.

Методом атомно-силовой микроскопии была исследована поверхность мембран из сплава Pd-7.70 мас. % Lu со стороны входа и выхода водорода после диффузии водорода через нее в течение 8 ч (1 цикл, мембрана 1) и 40 ч (5 циклов, мембрана 2). В процессе сканирования одновременно регистрировалась топография поверхности и фазовый контраст, который, как известно, в первую очередь обусловлен микронеоднородностью упругих свойств исследуемых поверхностей. В большинстве случаев при исследовании поверхности наблюдается корреляция между изображениями топографии поверхности (изображение в режиме амплитудного контраста) и фазового контраста (когда неоднородность поверхности вызывает определенный сдвиг фазы осциллирующего зонда). Наиболее мелкие элементы и особенности структуры не имеют топографического проявления в случае амплитудного контраста и выявляются только на изображении фазового контраста, что в ряде случаев позволяет сделать предположение о природе микромеханической неоднородности поверхностей.

На рис. 1а и б представлены 3D изображения (полученные в режиме фазового контраста) поверхности мембраны после 1 цикла работы в водороде со стороны входа водорода в мембрану и его выхода соответственно. На рисунках 1в и г представлены 3D изображения (полученные в режиме фазового контраста) поверхности мембраны после 5-ого цикла работы в водороде со стороны входа водорода в мембрану и его выхода соответственно.

Сравнение представленных изображений, а также изображений, полученных в режиме амплитудного контраста, позволяет выделить ряд отличий в морфологии поверхностей мембран и заметить очевидную эволюцию структуры поверхностей в процессе прохождения водорода через мембрану. Следует отметить, что структура мембраны со стороны входа водорода, как после работы в течение 8 ч, так и после 40 ч работы более рыхлая по сравнению со структурой поверхности мембраны со стороны выхода водорода. При этом более рыхлая структура мембраны на выходе водорода наблюдается после ее работы в течение 40 ч.

Поскольку фазовый сдвиг, регистрируемый в режиме фазового контраста, зависит от характеристик материала образца, распределение фазового сдвига по поверхности будет отражать различие характеристик материала, в первую очередь микромеханических, по исследуемой поверхности. На рис. 1в наблюдается явно выраженная микронеоднородность поверхности мембраны на входе водорода после ее работы в течение 40 часов. Данное наблюдение позволяет предположить локальные вариации жесткости поверхности, обусловленные вариациями

химического состава сплава по поверхности из-за перераспределения компонентов сплава при его взаимодействии с водородом. Жесткость материала характеризуется модулем упругости, связанным с вторичными, производными механическими характеристиками, например, твердостью, которая показывает сильную зависимость от состава для сплавов палладий-РЗМ. Таким образом, различия в содержании лютеция в локальных областях косвенно идентифицируются на АСМ изображении в режиме фазового контраста.

При сравнении структуры поверхностей одной и той же мембраны со стороны входа и выхода водорода большая микронеоднородность наблюдается со стороны входа водорода, а при сравнении поверхностей разных мембран на выходе водорода большая неоднородность (но менее выраженная, чем в случае стороны входа водорода в мембрану) поверхности имеет место для мембраны после более продолжительной работы в водороде (рис.1г).

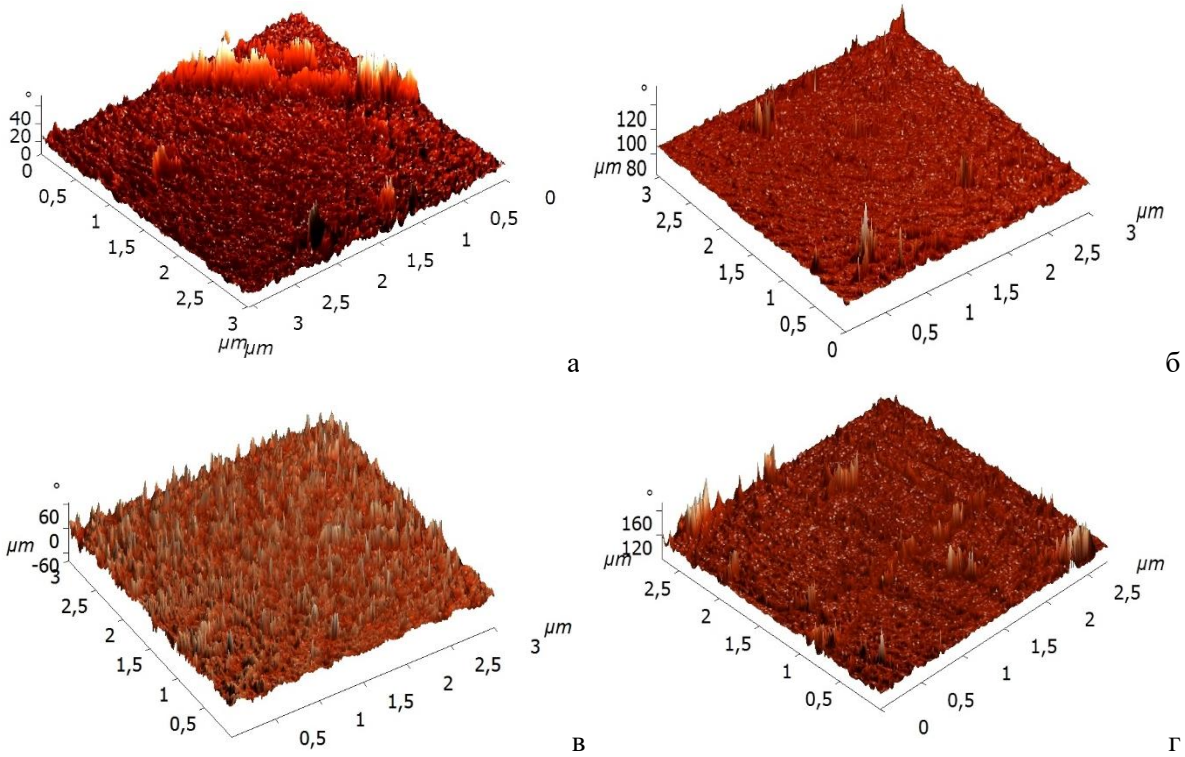


Рис.1 3D АСМ-изображения (режим отображения фазового контраста) поверхности мембран (а, б) 1 и (в, г) 2 из сплава Pd-7.70 мас.% Lu после работы в водороде в течение 8 (одного цикла) и 40 ч (пяти циклов) соответственно; (а, в) изображения со стороны входа водорода в мембрану и (б, г) изображения со стороны выхода водорода из мембраны.

Выводы:

Исследования морфологии поверхностей мембран методом атомно-силовой микроскопии в режиме отображения фазового контраста и полученные при этом 3D-пространственные изображения позволили выявить микронеоднородности структуры, которые связываются с наличием областей, обедненных и обогащенных лютецием, образующихся в результате обратимого насыщения сплава водородом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, соглашение № 05.604.21.0244, уникальный идентификатор проекта RFMEFI60419X0244.

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОСТВА

Фадеев А.Б.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047, Россия, Москва, Миусская пл., 9, olmoeco@mail.ru

Очистка сточных вод гальванического производства – сложная и актуальная задача. Несомненно, наибольшую часть сточных вод составляют объединенные кислотно-щелочные стоки процессов обезжиривания, нанесения различных покрытий и промывки деталей.

Обычно для коррекции pH подобных стоков и осаждения большей части металлов в виде нерастворимых соединений используют щелочные реагенты на основе соединений натрия или кальция (оксиды, гидроксиды или карбонаты). Соединения натрия – сложны в обращении и имеют относительно высокую цену, а реагенты на основе соединений кальция образуют большие количества нерастворимого осадка сульфата кальция (гипса), который откладывается на трубопроводах и стенках оборудования выводя его из строя [1]. В качестве исключения возможно использование в качестве щелочного реагента аммиака, однако ряд металлов может образовывать устойчивые комплексы (медь), ввиду чего данный щелочной реагент не нашел широкого применения. В последнее время все чаще встречается информация о возможности использования различных отходов (содержащих как правило соединения щелочных или щелочноземельных металлов) в процессах нейтрализации подобных сточных вод.

Для интенсификации процессов осаждения нерастворимых гидроксидов могут применяться коагулянты на основе солей алюминия или железа, однако данные реагенты имеют ряд существенных недостатков и морально устарели. На замену им приходит новый класс неорганических коагулянтов – соли титана или комплексные титансодержащие реагенты [2].

Основной задачей работы является оценка возможности использования отходов производства огнеупорных материалов в качестве щелочного реагента. Отход производства огнеупоров на 90 % состоит из оксида/гидроксида магния с незначительными примесями соединений алюминия, железа и кремния, а значит, вероятно, будет эффективен в качестве нейтрализующего реагента. Для интенсификации процессов осаждения будут применены комплексные титансодержащие реагенты в сравнении с традиционными коагулянтами.

Первым этапом эксперимента стала оценка возможности нейтрализации свободной серной кислоты магнийсодержащим отходом. На графике (рис. 1) представлены кривые титрования растворов различных кислот образцами магнийсодержащего отхода pH.

Из данных рис. 1 видно, что отход может эффективно нейтрализовать свободные кислоты, а значит, вероятно, будет эффективен в процессах нейтрализации сточных вод гальванического производства.

Следующим этапом стало сравнение эффективности осаждения тяжелых металлов (на примере Cu) магнийсодержащим отходом и традиционными щелочными реагентами. Данные по остаточным концентрациям ионов тяжелых металлов представлены в таблице 1.

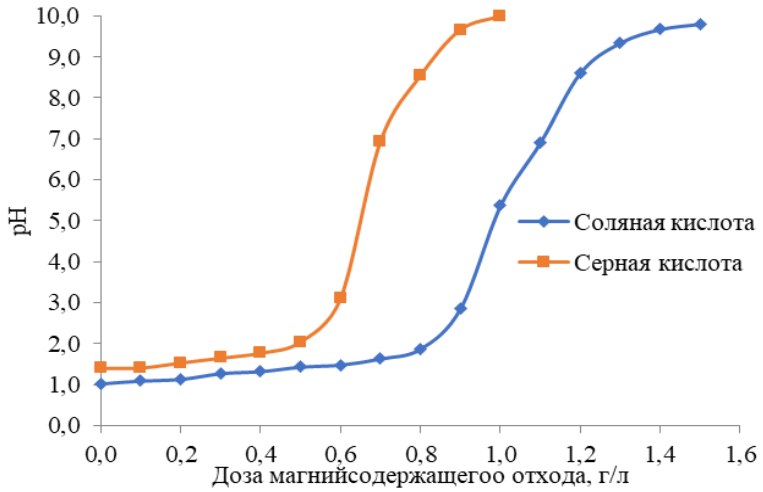


Рис. 1. Эффективность нейтрализации серной и соляной кислоты магнийсодержащим отходом производства огнеупоров

Табл. 1. Эффективность осаждения ионов меди различными реагентами

Щелочной агент	Остаточная концентрация Cu, мг/л			
	pH = 7,0	pH = 7,5	pH = 8,0	pH = 8,5
NaOH	4,7	4,1	2,3	1,6
$Ca(OH)_2$	4,5	4,0	1,9	1,2
Магнийсодержащий отход	4,9	4,3	2,13	1,4

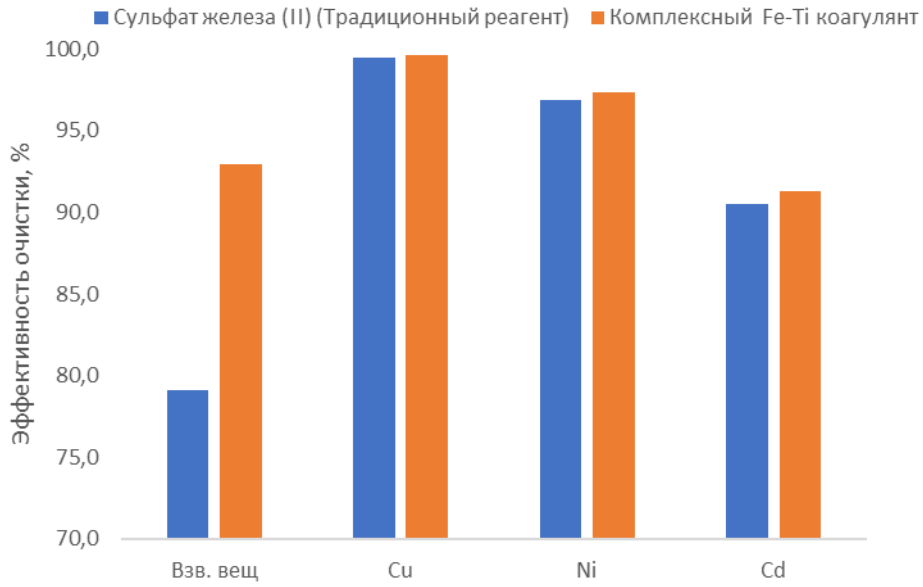


Рис. 2. Эффективность очистки сточной воды при использовании традиционных и инновационных коагулянтов

Из данных таблицы 1 видно, что по своей эффективности магнийсодержащий отход не уступает традиционным реагентам, однако значительно превосходит их по цене. После 30 минутного отстаивания в обработанной воде присутствовала мелкодисперсная взвесь, ввиду чего для дополнительной доочистки были применены традиционные коагулянты на основе солей железа, а также инновационные комплексного титансодержащего коагулянта

На графике (рис.2) представлены данные по сравнению эффективности традиционного и комплексного титансодержащего коагулянта на образцах реальной воды, предварительно обработанной магнийсодержащим отходом.

Из данных графика (рис. 2) видно, что комплексный титансодержащий коагулянт был более эффективен по всем исследуемым показателям, при этом его эффективная доза была на 20 % меньше (20 мг(Me_XO_Y)/л против 25 мг(FeO)/л).

Помимо повышенной эффективности было отмечено, что комплексные титансодержащие коагулянты в значительной мере ускоряют процесс седиментации и фильтрации образующихся шламов. Повышенная эффективность титансодержащих реагентов обусловлена специфическими процессами на поверхности продуктов гидролиза соединений титана.

Автор выражает свою благодарность научному руководителю д.т.н., проф. Кручининой Н. Е. и научному консультанту к.т.н., доценту Кузину Е. Н.

Список литературы

1. Виноградов С.С. «Экологически безопасное гальваническое производство» – Изд. 2-е, перераб. и доп.; "Глобус". М., 2002. – 352 с.

2. Кузин Е.Н., Аверина Ю. М., Курбатов А. Ю, Сахаров П. А, Очистка сточных вод гальванического производства с использованием комплексных коагулянтов-восстановителей // Цветные металлы. 2019. № 10. С. 91-96.

МОДЕРНИЗАЦИЯ СИСТЕМЫ ПРОТИВОДАВЛЕНИЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ИЗДЕЛИЙ ИЗ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Фельдман Ю.К.

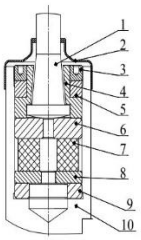
Россия, ИМЕТ РАН, yukf988@gmail.com

Современное состояние горного производства предопределяется многообразием горно-геологических условий, объемами и интенсивностью отработки. Около 90% руд черных и цветных металлов добывают взрывным способом[1]. В процессе превращения взрывчатые вещества (ВВ) выделяют большое количество газообразных продуктов, загрязняющих окружающую среду. Оценивая экологическую безопасность промышленных ВВ учитывают только токсичные газы,

которые образуются в процессе химической реакции взрывчатого превращения (в основном NO_x и CO) [2]. В составе ВВ имеются компоненты, которые сами по себе являются опасными для здоровья людей и оказывают вредное влияние на окружающую среду. Большинство сенсибилизаторов, входящих в состав промышленных ВВ в достаточно большом количестве (тринитротолуол, гексоген, нитроэфиры и т.д.) являются вредными веществами для окружающей среды и токсичными для человека. Эти компоненты попадают в окружающую среду при заряжении скважин рассыпными ВВ, при разрушении оболочек патронов в процессе подготовки к взрыванию, при просыпании в процессе приготовления смесевых ВВ, а так же при проведении взрывных работ за счет частичного разброса ВВ. Перспективным направление в развитии экологически чистых ВВ стало создание эмульсионных взрывчатых веществ (ЭВВ). В состав ЭВВ не входят исходные материалы, классифицируемые как ВВ, они приобретают взрывчатые свойства лишь в конечной стадии приготовления. ЭВВ практически не чувствительны к случайному инициированию от трения, механический воздействий или огня, и являются более безопасными в производстве, чем другие промышленные ВВ, кроме того, они не содержат в составе высокотоксичных веществ [3].

Из-за низкой чувствительности ЭВВ, часто необходимо использование вспомогательных средств детонации, таких как инициирующие взрывчатые вещества.

В работе была проведена модернизация оборудования производства инициирующих ВВ за счет улучшения средств противодавления (рис. 1) в роторном пресс автомате. Система противодавления отвечает за равномерное распределение плотности прессуемого материала по всему объему патрона, а также повышает безопасность производства изделий из пиротехнических и бризантных порошков [5]. Была предложена замена системы противодавления с использованием гидроцилиндров на системы упругих элементов (рис. 2), что значительно снижает стоимость оборудования в сравнении с мировыми аналогами.



1 - пуансон нижний; 2 - кожух защитный; 3 -гайка торцовая; 4 - втулка прижимная; 5 - кольцо; 6 - пята; 7 - втулка упругая; 8 - шайба; 9 - кольцо; 10 - корпус ползуна.

Рис. 1. Устройство нижнего пуансона

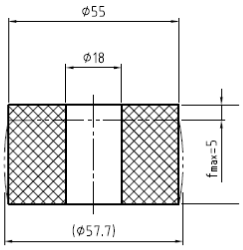


Рис. 2. Упругая втулка из полиуретана.

Характеристики упругого элемента.

Материал	TLFDUR E315
Е-модуль	300 Н/мм2
Жесткость	75 ± 3 Shore (D)
Макс ход пружины	15%

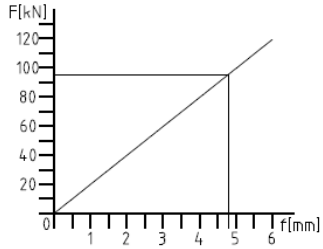


Рис. 3. Зависимость изменения высоты втулки от приложенной силы давления.

Вывод:

Использование втулки из полиуретана значительно уменьшает затраты на производство и техническое обслуживание оборудования в сравнении с гидравлическими средствами противодавления.

Выражение благодарности

Выражается благодарность Тинькову О.В.

Список литературы:

1. [Электронный ресурс].Режим доступа: http://www.mining-enc.ru

2. Манжос Ю.В., Галиакберова Ф.Н. Об экологической чистоте взрывчатых веществ. Материалы международной конференции “Экологические аспекты ведения взрывных работ” Яремча, 2006.

3. Илюхин В.С., Соснин В.А., Черемухина В.И., Мкогон Л.В. Свосйства матричных эмульсий и взрывчатых веществ на их основе. Горный журнал. – 2003 - №12.
4. Фельдман Ю.К. Роторный автомат прессования массовых изделий из пиротехнических и осветительных составов с детальной разработкой узлов дозирования и противодавления, Диплом, М.: ФГБОУ ВО «Московский Политех» 2020.
5. Генералов М.Б. Основные процессы и аппараты технологии промышленных взрывчатых веществ. – М.: ИКЦ Академкнига, 2004. 269 – 327.
6. Генералов М. Б.; Архангельский В.Ю.; Волков И.И.; Джангирян В.Г.; Казакова Е.Е.; Тиньков О.В.; Чулков В.П. «Технологические основы производства изделий их дисперсных материалов» Университет Машиностроения 2015г. - 248 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОЛУПРОДУКТОВ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ОБЖИГА ЖЕЛЕЗИСТЫХ ЛАТЕРИТНЫХ РУД НА СТЕПЕНЬ МЕТАЛЛИЗАЦИИ НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА

Хасанов М.Ш.

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

Одним из самых незаменимых материалов на мировом рынке является нержавеющая сталь, т.к. она используется при любом строительстве и необходима всем без исключения предприятиям промышленности. Важнейшей составляющей нержавеющей стали, кроме железа, является никель. Основной источник никелевого сырья в мире - никелевые руды. Общемировые запасы никелевых руд представлены двумя типами – сульфидные и окисленные рулы [1]. Сульфидные руды активно перерабатываются, однако их запасы ежегодно истощаются, и составляют 30% от общего количества руд, в пересчете на никель. Окисленные руды составляют ок. 70% от общемировых запасов, и являются перспективным сырьем для получения никеля. В этих рудах так же содержится кобальт, который активно применяется в электротехнике и при изготовлении постоянных магнитов. Окисленные никелевые руды делятся на два вида - латеритные и силикатные руд. Крупнейшие месторождения латеритных руд располагаются в основном в субтропическом и тропическом поясах. В России известно Буруктальское месторождение, расположенное в Оренбургской области, в котором сосредоточено более 6% всего российского никеля. Для данного месторождения характерно неравномерное распределение никеля по высоте пласта [2]. В верхнем слое расположены железистые руды с содержанием железа 35-45% и высотой пласта 5-50 м, под которыми залегают магниево-силикатные руды с содержанием железа не превышающем 15%. Содержание никеля в них колеблется от 0,6 до 1,3%, кобальта – от 0,03 до 0,20%.

Силикатную часть руды преимущественно перерабатывают плавкой на ферроникель. Т.к. содержание железа в таких рудах невысокое, то получаемый ферроникель обладает высоким качеством. Однако, к железистым латеритным рудам данный метод не применим, по причине низкого содержания никеля в получаемом ферроникеле. Для таких руд применяют гидрометаллургические технологии, основными из них являются автоклавное сернокислотное выщелачивание, кучное выщелачивание и аммиачно-карбонатное выщелачивание. Метод автоклавного выщелачивания (HPAL) подразумевает использование реакторов с рабочим давлением 20-40 атм, которые имеют высокую стоимость и требуют тщательного ухода. Для аммиачно-карбонатного выщелачивания (Caron) процесс проводят при большом разбавлении (Т:Ж 1-6). Наиболее эффективно данный метод показывает себя при переработке руд смежного состава, однако для бедных *латеритных* руд такая технология является не эффективной. По этой причине большинство предприятий по переработке железистых никелевых руд находятся за гранью рентабельности.

Т.о. исходя из потребности в новом подходе при переработке латеритной руды, в ИМЕТ РАН проводятся исследования по разработке нового способа извлечения никеля и кобальта из латеритных руд. Предлагается вести процесс с применением в качестве основных стадий восстановительного обжига и сернокислого выщелачивания. В работе рассматривается термодинамика восстановительного обжига для определения возможности металлизации компонентов руды. Основные компоненты руды — это оксиды железа, никеля и кобальта. Процесс необходимо вести в условиях обеспечения селективного восстановления никеля и кобальта при ограниченном восстановлении железа до магнетита.

Известно, что восстановление Fe_2O_3 до Fe проходит в несколько стадий [3], в которых промежуточные оксиды железа. Термодинамическая оценка возможности восстановления никеля и кобальта показала, что с увеличением температуры наблюдается непрерывный рост энергии Гиббса реакций восстановления водородом. Согласно справочным данным, при температуре ниже 570ºС восстановление железа протекает напрямую из магнетита без стадии образования FeO.

Исследования по определению оптимального режима температур при обжиге показали, что восстановление оксида никеля и кобальта проходит так же при взаимодействии с оксидом железа II (рис. 1.). При этом с дальнейшим ростом температуры, энергия реакции восстановления никеля и кобальта по этому механизму снижается. Наличие оксида железа II в продукте обжига негативно сказывается на расходе серной кислоты [4] в дальнейшей стадии выщелачивания серной кислотой, т.о. необходимо лимитировать его образование.

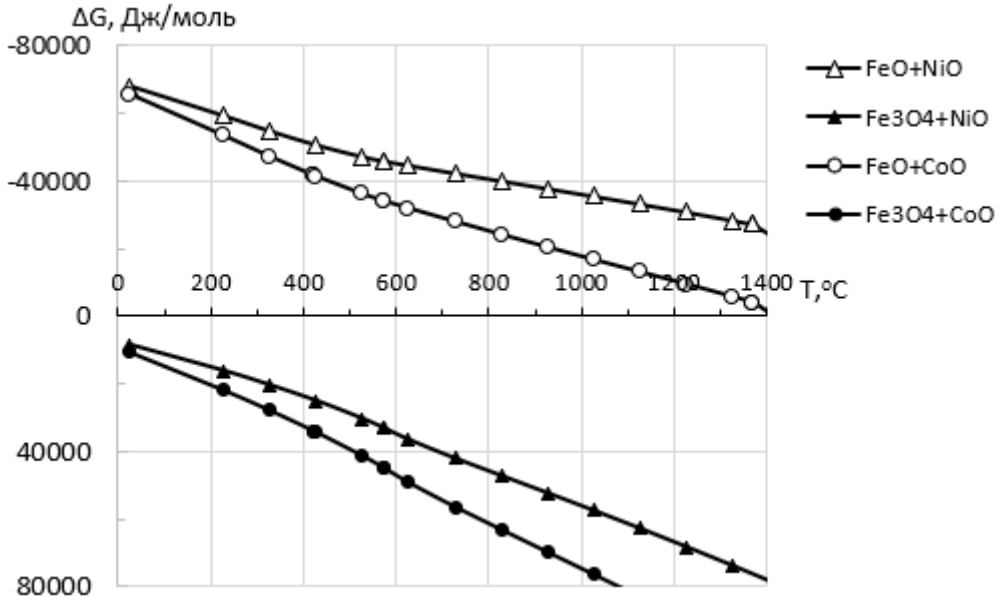


Рис. 1. – Энергия Гиббса реакции взаимодействия никеля и кобальта с полупродуктами восстановления железа.

Оптимальные условия восстановления никеля и кобальта достигаются в интервале температур 700-750 ºС. При этом температурном режиме оксиды никеля и кобальта восстанавливаются наиболее полно, т.к. подвергаются воздействию сразу двух восстановителей – водорода и, образующийся в процессе восстановления, оксида железа II. Так же при этих условиях количество FeO достаточно мало, что не вызовет увеличение расхода сернокислого раствора при последующем выщелачивании.

Основываясь на полученных результатах, была проведена серия экспериментов по восстановительному обжигу латеритной руды и выщелачиванию продукта восстановления. Получено, что при этих условиях достигается степень извлечения никеля до 95% и кобальта до 85%.

Автор выражает благодарность коллективу Лаб.№1 ИМЕТ РАН и научному руководителю, д.т.н. Садыхову Г.Б., за помощь в проводимом исследовании.

Список литературы:

1. Резник И.Д. Никель, Том 2./ И.Д. Резник, Г.П. Ермаков, Я.М. Шнеерсон. – М.: ООО «Наука и технологии», 2000.- 467 с.

2. Рыжкова С.О. Типы руд и особенности формирования Буруктальского никелевого месторождения (Южный урал): автореф. дисс. … канд. гео-мин. наук: 25.00.11. — СПб., 2010. – 20 с.

3. Карапетьянц М.Х. Общая и неорганическая химия / М.Х. Карапетьянц, С.И. Дракин. – М.:Химия, 2000. – 588 с.

4. Садыхов Г.Б., Заблоцкая Ю.В., Анисонян К.Г., Хасанов М.Ш., Олюнина Т.В., Гончаров К.В., Копьев Д.Ю. Исследования по разработке нового комбинированного процесса извлечения никеля и кобальта из железистых латеритных руд // Металлы. 2019. № 2. с. 3-10.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ ОСАЖДЕНИЯ НА ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬ ПРОЦЕССА ФИЛЬТРОВАНИЯ КАРБОНАТА ЛАНТАНА

Шиманец А.С.

Россия, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», sasha.shimanecz@mail.ru

Редкоземельные элементы (РЗЭ) нашли широкое применение в таких областях промышленности, как оптика (изготовление высококачественных линз для объективов и волоконнооптических материалов), нефтехимическая промышленность (производство катализаторов крекинга нефти в качестве модификаторов), производство люминофоров, лазеров [1]. Возрождение полного и экономически эффективного производственного цикла переработки редкоземельного сырья в нашей стране от исходного группового концентрата до готовой продукции является актуальным.

На экспериментальном производстве ООО «Лаборатория инновационных технологий» отработан способ получения карбонатов РЗЭ, включающий подачу раствора лантан и угольной кислоты с последующим фильтрованием, промывкой и сушкой осадка карбоната лантана [2]. Вследствие этого повышение эффективности процесса осаждения и фильтрования растворов лантана является важной задачей.

С применением полного факторного эксперимента была исследована зависимость скорости фильтрования пульпы карбоната лантана от следующих параметров осаждения из нитратного раствора: исходной концентрации лантана в азотнокислом растворе (X_1, г/л), избытка $(NH_4)_2CO_3$ в растворе от стехиометрически необходимого количества (X_2, %) и скорости ввода осадителя в раствор лантана (X_3, мл/мин) (рисунок 1).

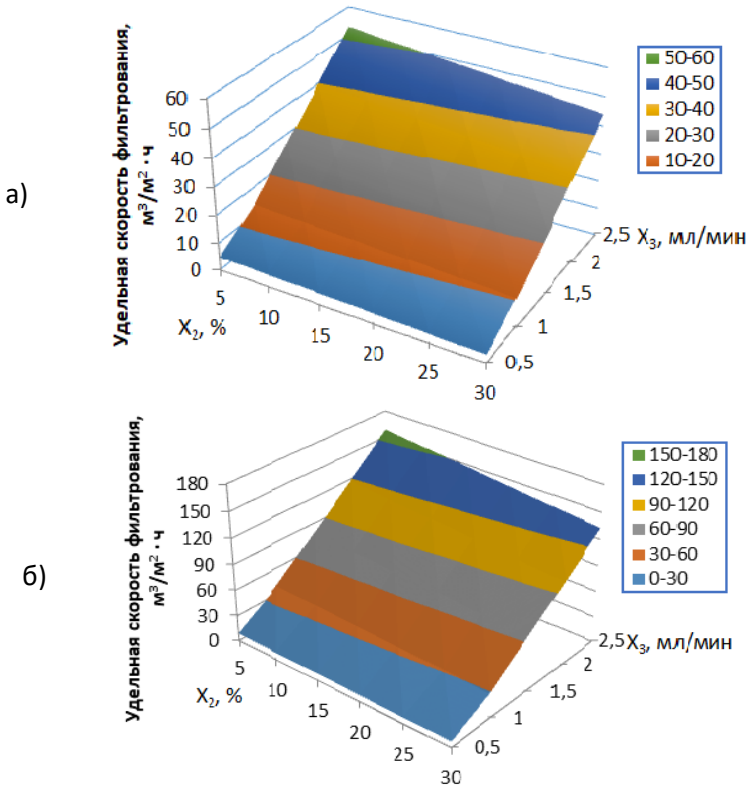


Рис. 1 – Зависимость изменения удельной скорости фильтрования пульпы карбоната лантана от избытка осадителя – карбоната аммония (X_2, %) и скорости введения осадителя в раствор лантана (X_3, г/л) при концентрациях лантана: а) 60 г/л; б) 180 г/л

Установлено, что удовлетворительная для производства удельная скорость фильтрования пульпы карбоната лантана реализуется при концентрации лантана в растворе 180 г/л, избытке осадителя $(NH_4)_2CO_3$ менее 15 % и скорости ввода осадителя в раствор лантана более 1,5 мл/мин.

Автор выражает благодарность научному руководителю профессору, д.т.н. Богатыревой Елене Владимировне.

Список литературы:
1. Наумов А.В. Обзор мирового рынка редкоземельных металлов // Металлургия редких и благородных металлов. – 2008. – № 1. С. – 31-44.
2. Патент 2693176 Российская Федерация, МПК51 CO1F 17/00. Способ получения карбонатов редкоземельных элементов / В.О. Геря; патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Лаборатория инновационных технологий»; заявл. 28.12.2018; опубл. 01.07.2019. – 10 с.

РАЗРАБОТКА РЕКОМЕНДАЦИЙ ДЛЯ СНИЖЕНИЯ НАСЫЩЕНИЯ СТАЛИ АЗОТОМ ПРИ ОБРАБОТКЕ СТАЛИ НА АКП ЛПК

Шуянов А.С.
Россия, ИМЕТ РАН, НИТУ «МИСиС», shujanov.andrei@yandex.ru

Увеличение содержания азота в процессе выпуска и внепечной обработки металла на агрегате ковш - печь (АКП) зависит от многих факторов: химического состава и температуры металла, и шлака, типа, массы времени ввода присадок, режима работы электрических дуг, продувки аргоном и т.д.

В данной работе проведен анализ массива паспортов, состоящий из 8500 плавок, выплавки и внепечной обработки стали на ЛПК АО «ВМЗ». Во время выпуска полупродукта из дуговой сталеплавильной печи происходит увеличение концентрации азота в расплаве на 20 – 50 ppm. Для различных марок стали увеличение содержания азота в стали варьируется.

На рисунке 1 представлена диаграмма среднего содержания азота в пробах металла на ДСП, первая и вторая проба на АКП для различных марок стали и среднее квадратичное отклонение.

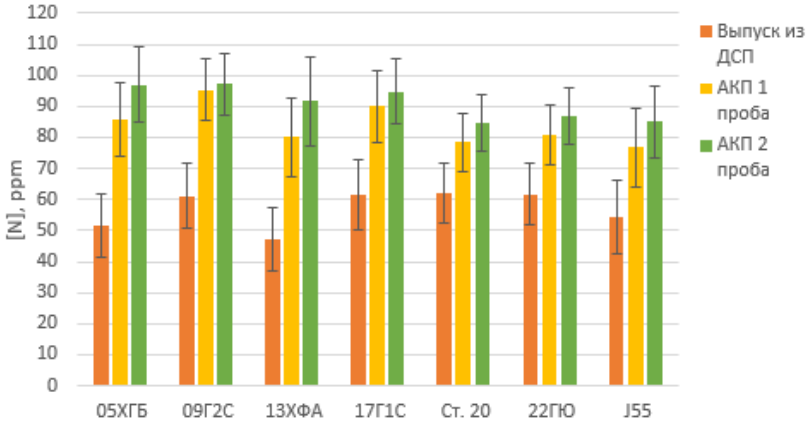


Рис. 1 – Среднее содержание азота по маркам стали на участке ДСП – АКП

Из диаграммы на рисунке 1 видно, что содержания азота в ДСП на марках стали 09Г2С, 17Г1С, Ст.20 и 22ГЮ в среднем одинаково и достигает 60 ppm. Но уже на первой пробе в АКП мы можем наблюдать увеличение содержание азота в марках стали 09Г2С и 17Г1С на 30 ppm, а в сталях 22ГЮ и Ст.20 на 20 ppm.

Следует так же отметить, что при более низких (<1640 °С) температурах выпуска расплава из печи, средний прирост содержания азота в полупродукта составляет 10 - 20 ppm, что на много ниже, чем при температуре выпуска полупродукта 1640 °С, в результате чего прирост азота составляет от 20 до 40 ppm [1].

Такая тенденция увеличения содержания азота от температуры на выпуске наблюдается из анализа паспартов плавок ЛПК АО «ВМЗ», которая представлена на рисунке 2, на примере марки стали 17Г1С.

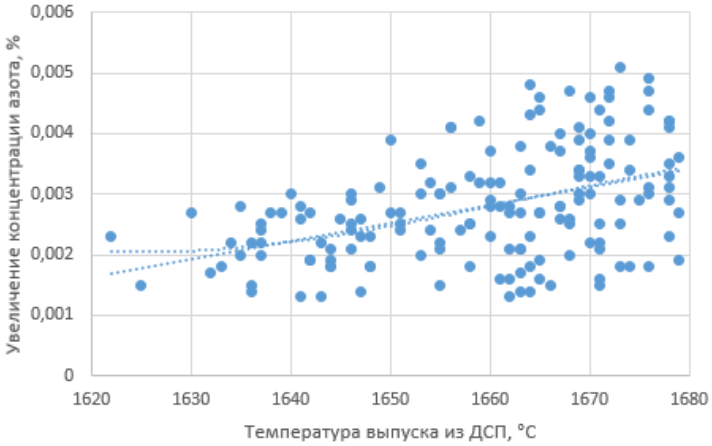


Рис. 2 – Увеличение концентрации азота в сплаве от температуры в марке 17Г1С

Большая необходимость возникает в наведении рафинировочного жидкоподвижного шлака, обладающего низкой температурой плавления и необходимой десульфурирующей способностью с первых минут выпуска полупродукта из сталеплавильного агрегата [2, 3].

При содержании CaO = 55 %, SiO_2 = 10 % и AL_2O_3 = 35 % $_3$ шлак находится в жидкоподвижном состоянии с температурой плавления порядка 1350 ^{0}C. Зная, начальное содержание серы на АКП и задаваясь конечным её содержанием, рассчитав основность шлака, коэффициент распределения серы и степень десульфурации, выразим кратность шлака, через которую определим массу шлака.

Исходя из расчета полученной массы шлака, которая в среднем по паспортам плавки составляет 3,4 тонны, для сталеразливочного ковша диаметром 3,75 метра, можно рассчитать какая масса шлака приходится на толщину шлакового слоя в 1 сантиметр и отталкиваясь от этого значения определить общую толщину слоя нашего шлака по следующей формуле:

$$m_{1см} = \frac{\pi \cdot D^2}{4} \cdot h_0 \cdot \rho$$

где $m_{1см}$ – масса шлака в одном сантиметре, кг;
D – диаметр ковша, м;
h_0 – толщина слоя шлака в один сантиметр, м;
ρ – плотность шлака на АКП, кг/м^3.

В результате вычислений было установлено, что при плотности шлака 3800 кг/м^3, в 1 сантиметре находится порядка 420 кг шлака. При нашем среднем значении общей массы шлака в 3,4 тонны толщина слоя шлака будет равняться 8 сантиметрам.

Такая толщина шлакового слоя обеспечивает устойчивое горение дуги и приводит к минимизации теплопотерь на крышку АКП [4]. С уменьшением толщины шлакового слоя увеличивается его газопроницаемость, что приводит к насыщению стали азотом из атмосферы.

На основании всего выше сказанного можно внести предложение о более низкой температуре выпуска полупродукта из ДСП, а также рекомендуется наводить жидкоподвижный рафинировочный шлак, обладающий хорошей десульфурирующей способностью и имеющий температуру плавления порядка 1350 ^{0}C, с толщиной шлакового слоя от 6 до 10 сантиметров, что в первую очередь способствует меньшему насыщению стали азотом и обеспечивает устойчивое горение дуг.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-29-24146 мк «Разработка фундаментальных основ комплексной, энерго и ресурсоэффективной, безопасной для окружающей среды технологии производства стратегически важных коррозионностойких хромистых сталей, основанной на экономном легировании, использовании и переработке техногенных отходов предприятий металлургической индустрии».

Автор выражает благодарность своему научному руководителю Комоловой О.А.

Список литературы:

1. Еланский Д.Г., Еланский Г.Н., Стомахин А.Я. Инновации в технологии и оборудовании // Журнал Сталь, 2009.

2. Сафонов В.М., Кислица В.В., Мурысев В.А., Моров Д.В. Сравнительная оценка материальных затрат на глубокую десульфурацию стали в агрегате ковш-печь // Журнал Сталь, 2017.
3. Сафонов В.М., Еланский Д.Г., Кислица В.В., Мурысев В.А., Моров Д.В. Промышленные исследования окисления алюминия в ходе камерного вакуумирования стали // Конференция металлургия: технологии, инновации, качество, 2017.
4. Сафонов В.М., Смирнов А.Н. Особенности нагрева стали в дуговой сталеплавильной печи и агрегате ковш-печь // Журнал Сталь, 2008.

СЕКЦИЯ 8 «Перспективные композиционные покрытия и наноструктурные пленки функционального назначения»

РАЗРАБОТКА КОМПОЗИЦИОННОГО ПОЛИМЕРНОГО МАТЕРИАЛА ХИТОЗАН/TiO_2

Александрова А.Г.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской Академии наук, e-mail: alengochka1@gmail.com

Повышение уровня жизни человека, связанное с развитием медицины, облегчением рабочей(физической) деятельности и развитием научно-технического прогресса за последнее столетие, привело к быстрому росту численности человечества и, соответственно, потребности в пищевых ресурсах [1]. Для решения последнего вопроса были открыты применения сои, ввод специальных добавок(PPP) [2] для быстрого роста и набора главным образом основной массы животных и плодов, активное использование пестицидов для сохранения урожая.

Массовое регулярное применение пестицидов привело к развитию резистивности к ним у выращиваемых культур, что увеличило отложения невпитавшихся химикатов в биосфере, что в свою очередь оказало негативное влияние на экосистемы, так как основная масса применяемых веществ при внесении в почву рассеивается в природных объектах, уходя в землю и, или просачиваясь в водные системы, вызывая гибель полезных организмов и нарушение баланса природных биоценозов [3]. Таким образом, традиционные методы применения пестицидов и их существующие виды обозначили новую проблему в области защиты окружающей среды [4]

Цель работы: создание экологически безопасных материалов для защиты от вредителей и патогенов и повышение эффективности систем воспроизводства растений (семян, микроклонов и вегетативно-размножаемых частей) за счет использования нового поколения композитов на основе биоразлагаемой биосовместимой полимерной матрицы хитозана [5] с возможностью длительного высвобождения биопротекторных веществ (TiO_2) [6].

В ходе работы предложена новая вариации использования такого биоразлагаемого полимерного материала, как хитозан. На основе его матрицы будут созданы образцы экологичных композиционных материалов с возможностью длительного высвобождения биопротекторного вещества (частиц диоксида титана) для применения в агрокомплексе без ущерба для окружающей среды. Создание таких композиционных материалов повысит эффективность применения и уменьшит их потери, снижая негативное воздействие на окружающую среду, снизит частоту внесения (уменьшение трудозатрат).

Автор выражает благодарность за помощь в проведении экспериментов и обсуждения полученных результатов чл.-корр. РАН Колмакову А.Г и к.т.н. Севостьянову М.А..

Список литературы:

1. Баричева, Н.И. ГМО и сельское хозяйство в будущем// Н.И. Баричева// Научный журнал молодых учёных. – 2019.- С.18-21.
2. Шаповал, О.А. Регуляторы роста растений в агротехнологиях/О.А. Шаповал, И.П. Можарова, А.А, Коршунов// Защита и карантин растений. – 2014. - № 6. - С.16-19.
3. Узаков З.З., Раупов В.М. Экологические проблемы применения пестицидов // COLLOQUIM-JOURNAL. 2019. №6-3. С.38-39.
4. Ю.А. Гороховатский, М.Ф. Галиханов, Д.А. Игнатьева, Е.А. Карулина, Ю.И. Сотова, Д.Э. Темнов, А.А. Гужова. Пути повышения стабильности электретного состояния в композиционных пленках полилактида/ // Вестник технического университета. 2017. Т.20. №4. С.27-30.
5. Севостьянов М.А., Насакина Е.О., Баикин А.С., Леонов А.В., Сергиенко К.В., Каплан М.А., Конушкин С.В., Колмаков А.Г. Кинетика высвобождения в водных растворах антибиотика

линкомицина из биодеградируемых биополимерных мембран медицинского применения на основе хитозана высокой плотности // Успехи современного естествознания. 2016. № 12-2. С. 286-291.
6. А.Н. Озерин, О.Б. Павлова-Веревкина, А.Н. Зеленский, Т.А. Аконова, Л.А. Озерина, Н.М. Сурин, А.С. Кечекьян. Нанокомпозиты на основе модифицированного хитозана и оксида титана/ // Высокомолекулярные соединения. 2006. Серия А. том 48. №6. С.983-989.

СИНТЕЗ ПЛЕНОК КАРБИДА КРЕМНИЯ НА КРЕМНИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА МОЛЕКУЛЯРНО-СЛОЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ

Амашаев Р.Р.
Россия, ФГБОУ ВО Дагестанский государственный университет, rustam.amashaev@gmail.com

Тонкие пленки SiC находят самое широкое применение в индустрии [1]. Система SiC/Si может использоваться в микроэлектронике для получения комплементарных структур металл-оксид-полупроводник, полевых и диффузионных транзисторов [2], оптических волноводов и кольцевых резонаторов [3], квантовых излучателей [4] и т.д. Композиционные материалы на базе SiC обладают комбинацией выдающихся характеристик, таких как отличные термомеханические свойства, высокая износостойкость и химическая стойкость в коррозионно-окислительных средах [5]. Необходимость прецизионного контроля процессов на нано уровне при создании современной микроэлектроники и композиционных материалов накладывают значительные требование к традиционным методам осаждения/синтеза по комфортности и контролю толщины пленок с чем возникают значительные сложности.

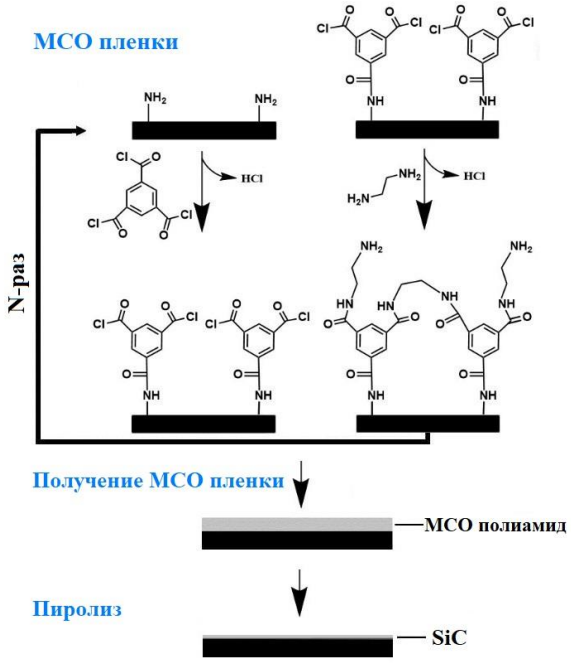


Рис. 1. - Схема контролируемого синтеза SiC пленок на кремниевой подложке с использованием МСО технологии.

В данной работе описан новый способ получения равномерных эпитаксиальных тонких пленок β-SiC (3C-SiC) путем термообработки в вакууме МСО пленок полиамида на Si(111), по схеме представленной на Рис.1. Молекулярно-слоевое осаждение (МСО) - это метод осаждения из паровой фазы органических тонких пленок за счет циклических термически-стимулированных поверхностных реакций двух и более прекурсоров [6]. Данный метод осаждения тонких пленок известен на западе как Molecular Layer Deposition (MLD). Особенностью МСО технологии является обеспечение точного контроля толщины, состава и высокой конформности осаждаемых пленок, как на наноструктурированных плоских подложках, так и дисперсных материалах [7]. Использование МСО пленки полиамида, на кремниевой подложке в качестве заготовки для синтеза пленок SiC, создает возможность точного контроля толщины и однородности синтезируемого покрытия. МСО

пленки полиамида в данной работе осаждали с использованием попеременной химической реакции тримезоилхлорида (ТМХ) и 1,2-этилендиамина (ЭДА), как показано на Рис.1. Пленку SiC получали с последующим пиролизом МСО пленки при 1100 или 1300 ºС в вакууме. Для исследования химии поверхности роста пленки полиамида использовали *in situ* мониторинг кварцевыми пьезоэлектрическими микровесами (КПМ). Сигнал КПМ для МСО системы ТМХ-ЭДА при 120 ºС показал линейный прирост массы с количеством МСО циклов. Постоянная роста МСО пленки полиамида на кремниевой подложке составляла 1.85 нм/цикл.

На Рис. 2(а) показано изображение сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) поперечного сечения МСО пленка полиамида толщиной 556.6 нм полученная в результате 300 МСО циклов. На Рис. 2(б) изображено поперечное сечение пиролизованной при температуре 1300 ºС МСО пленки. Здесь видно образование двойной гетероструктуры на поверхности подложки, где нижний слой имеет толщину 43.8 нм, а верхний слой 42.3 нм. Согласно данным энергодисперсной рентгеновской спектроскопии C и Si в полученной структуре содержатся почти в одинаковом элементном соотношении. Данные спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) показали наличие пиков, характерных для кубической структуры SiC. Предположительно образование наблюдаемой двойной гетероструктуры, может быть связано с поликристалличностью верхнего слоя и монокристалличностью нижнего слоя SiC. Присутствие верхнего полукристаллического слоя косвенно подтверждалось данными метода дифракции быстрых электронов на отражение (ДБЭО). После вторичного пиролиза при 1300 ºС в течение 1ч анализ дифракции рентгеновских лучей (ДРЛ) показал дифракционные рефлексы при 35.8 и 75.8º, соответствующие дифракционным плоскостям <111> и <222> монокристаллического 3C-SiC. После вторичного пиролиза ДБЭО картины показали только дифракционные картины характерные только монокристаллическим пленкам.

Согласно полученным экспериментальным данным в результате твердофазной реакции Si и C при 1300 ºС на поверхности получили тонкие гетероэпитаксиальные пленки 3C-SiC. Учитывая высокую конформность и равномерность полимерных покрытий, получаемых методом МСО, предполагается, что использование технологии МСО позволит получать конформные и равномерно распределенные пленки SiC на подложках большой площади.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ «Разработка технологии контролируемого синтеза тонких пленок карбида кремния с использованием метода молекулярно-слоевого осаждения», № 19-33-90045 (Амашаев Р.Р.) и гранта № ФЗНЗ-2020-0002 Правительства Российской Федерации (Абдулагатов И.М).

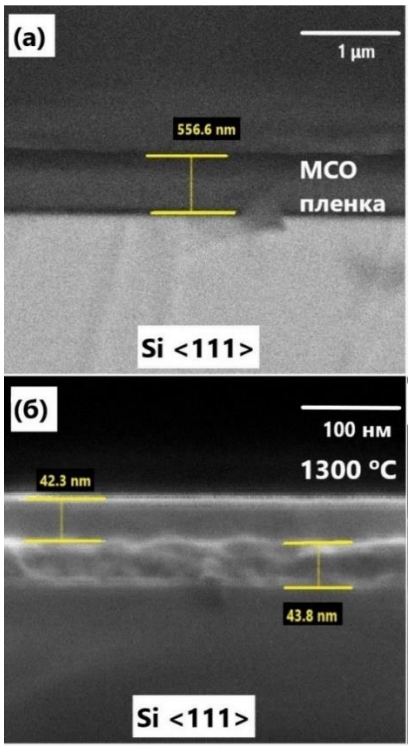


Рис. 2. - СЭМ изображение поперечного скола: (а) МСО полиамидной пленки на Si(111) после осаждения; (б) после пиролиза образца при 1300 ºС в вакууме.

Автор выражает благодарность за неоценимую помощь в выполнении работы научному руководителю д.т.н., профессору Абдулагатову И.М. и профессору Абдулагатову А.И. (Ph.D.)

Список литературы:
1. Saddow S.E., Agarwal A. Advances in Silicon Carbide Processing and Applications: Artech House; 2004.
2. S. Lotfi L.-G.L.Ö.V., L. Vestling, H. Norström, J. Olsson. LDMOS-transistors on semiinsulating silicon-on-polycrystalline-silicon carbide substrates for improved RF and thermal properties // Solid-State Electronics. - 2012. - Т. 70. - С. 14.
3. Powell K., Shams-Ansari A., Desai S., Austin M., Deng J., Sinclair N., et al. High-Q suspended optical resonators in 3C silicon carbide obtained by thermal annealing // Opt Express. - 2020. - Т. 28. - №. 4. - С. 4938.
4. Lukin D.M., Dory C., Guidry M.A., Yang K.Y., Mishra S.D., Trivedi R., et al. 4H-silicon-carbide-on-insulator for integrated quantum and nonlinear photonics // Nature Photonics. - 2020. - Т. 14. - №. 5. - С. 330-4.
5. Antonio Camarano, D. Giuranno, J. Narciso. New advanced SiC-based composite materials for use in highly oxidizing environments: Synthesis of SiC/$IrSi_3$. // Journal of The European Ceramic Society. - 2020. - Т.40. - С. 603-611.
6. George, S.M., Yoon, Byunghoon. Molecular layer deposition of organic and hybrid organic-inorganic polymers // Materials Matters. - 2008. - Т. 3. - С. 34-37.
7. George S.M. Atomic Layer Deposition: An Overview // Chemical Reviews. - 2010. - Т.110. - №. 1. С. 111.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ БИОСОВМЕСТИМОСТИ БЕТА ТИТАНОВГО СПЛАВА Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Баикин А.С.

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

Наличие токсичных элементов (никель, ванадий, алюминий и др.) в составе сплавов, используемых в энопротезировании, приводит к неврологическим нарушениям, аллергическим реакциям и другим послеоперационным осложнениям.[1-4] Сплавы без их участия не обеспечивают требуемые механические характеристики изделия. Ни один материал не обладает комплексом свойств, требуемым для длительного безопасного применения в организме человека: высокие прочностные свойства, коррозионная и усталостная сопротивляемость, приемлемая реакция организма или полное ее отсутствие.[5-7]Поэтому перспективным решением этих проблем могут стать бета титановые сплавы, содержащие исключительно нетоксичные элементы (титан, тантал, ниобий, цирконий), обладающие коррозионной стойкостью, высокими прочностными и усталостными свойствами в сочетании с низким модулем упругости, соответствующему поведению живых тканей. Тантал, ниобий, цирконий выступаю в данном случае стабилизаторами бета титана и снижают модуль упругости, давая возможность создания сплава, удовлетворяющего требованиям к материалам энопротезов.

Целью работы было получение листов бета титановго сплава Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr медицинского назначения и проведение исследования его биосовместимости in vitro.

Выплавка слитков сплава Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr масс% проводилась в электродуговой вакуумной печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом LK8 фирмы LEYBOLD-HERAEUS (Германия). Слитки получали массой 35 г. Производилось 7 переплавов для достижения однородности состава. Форма слитка- двояковыпуклая линза, диаметр 25-30 мм, высота- 10-15 мм, из которых в дальнейшем получали слиток длиной 60-70 мм, шириной 20-25 мм, высотой 10-12 мм. Прокатка полученных слитков происходила на реверсивном стане ДУО-300. Выплавленные слитки деформировали на воздухе с шагом 0,1 мм до конечного листа с толщиной 1 мм. Прокатка осуществлялась без предварительного подогрева слитка, что свидетельствует о высокой пластичности сплава.

Исследование биосовместимости полученного сплава Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr масс% проводили с помощью стандартных тест-систем in vitro. В качестве стандартных клеточных моделей использовали культуру клеток человеческой нейробластомы SH-SY5Y. Клетки выращивали в среде DMEM (Биолот, Россия) с добавлением 10% эмбриональной телячьей сыворотки (Gibco, США), 30

мкг/мл гентамицина, при 37°С и 5% углекислого газа в условиях CO2–инкубатора (Binder, Германия). Фрагменты образцов материалов размером 20 х 20 мм помещали в чашки Петри диаметром 35 мм, по 1 образцу в одну чашку. Затем на поверхность образцов материалов производили посев клеток в концентрации 104 кл/см2, в объеме 3 мл на чашку. Культивирование клеток на образцах проводили в течение 3 суток. Для определения количества живых и погибших клеток было проведено окрашивание клеток, растущих на поверхности образцов, флуоресцентными красителями Hoechst 33342 (Sigma, USA) – 2 мкг/мл и йодидом пропидия (Sigma, USA) – 2 мкг/мл.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении экспериментов и обсуждения полученных результатов к.т.н. М.А. Севостьянову и чл.-корр. РАН Колмакову А.Г.

Работа выполнена при поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам (Конкурс СП-2019)).

Список литературы

1. Комарницкая М. И., Сажнов Д.Н. Оценка венозных тромбоэмболических осложнений у пациентов с имплантированными кава-фильтрами // КГМУ. 2017. №1. С. 6-10.
2. Nasakina E.O., Sevost'yanov M.A., Gol'dberg M.A., Demin K.Y., Baikin A.S., Goncharenko B.A., Cherkasov V.A., Kolmakov A.G., Zabolotnyi V.T. Long-term corrosion tests of nanostructural nitinol of (55.91 wt % Ni, 44.03 wt % Ti) composition under static conditions: composition and structure before and after corrosion // Inorganic Materials: Applied Research. 2015. Т. 6. № 1. С. 53-58.
3. Шарафеев А.З., Глущенко Л.В. Современные подходы к имплантации кава-фильтров при угрозе тромбоэмболии легочных артерий // ГБОУ ДПО. 2016. Т.24. №2. С.177-183.
4. Севостьянов М.А., Насакина Е.О., Баикин А.С., Леонов А.В., Сергиенко К.В., Каплан М.А., Конушкин С.В., Колмаков А.Г. Кинетика высвобождения в водных растворах антибиотика линкомицина из биодеградируемых биополимерных мембран медицинского применения на основе хитозана высокой плотности // Успехи современного естествознания. 2016. № 12-2. С. 286-291.
5. Марчук М. С., Мутылина И. Н. Биосовместимые материалы, применяемые для изготовления стентов (обзор) // Вологдинские чтения, 2010. С. 67-69
6. Севостьянов М.А., Баикин А.С., Насакина Е.О., Сергиенко К.В., Леонов А.В., Каплан М.А., Конушкин С.В., Хватов А.В., Тертышная Ю.В., Колмаков А.Г. Кинетика высвобождения антибиотика линкомицин из биодеградируемых биополимерных мембран на основе полилактида в водных растворах // Успехи современного естествознания. 2016. № 5. С. 43-46.
7. Рыбакова У. С., Ивасев С. С., Раводина Д. В. Технологии создания биосовместимых покрытий на импланты// Решетневские чтения, 2016. С. 341-324.

ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ДАТЧИКОВ ДАВЛЕНИЯ, РАЗРАБОТАННЫЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СЛОЕВ ИЗ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО АЛМАЗА

Высотина Е.А.
Россия, ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша», evysotina@gmail.com
Россия, НИТУ «МИСиС»

Увеличение потребности ракетно-космической техники в измерительной аппаратуре делает актуальным создание датчиков давления, работающих в экстремальных условиях, поиск новых материалов и структур для их создания. В конструкциях датчиков давления используются различные типы чувствительных элементов (ЧЭ), но в настоящее время одним из самых распространенных является тип преобразования, построенный на основе полупроводниковых технологий, в частности – на основе тензоэффекта [1]. Кремний является основным материалом, из которого изготавливается большинство современных датчиков основанных на данном эффекте, но он имеет ряд существенных недостатков. В ЧЭ, изготовленных на основе объемного кремния, наличие p-n переходов не позволяет функционировать средствам измерений свыше 120 °С и иметь стабильные параметры, а в ЧЭ на основе поликристаллического кремния с изолирующим слоем из оксида кремния из-за низкой тензочувствительности поликристаллического кремния средства измерений на основе таких ЧЭ имеют малую амплитуду выходного сигнала [1]. Решением данных проблем может стать применение в традиционных кремниевых технологиях функциональных слоев из поликристаллического алмаза. Алмаз обладает уникальным сочетанием механической прочности с температурной, радиационной и химической стойкостью, что делает его перспективным

материалом для датчиков, работающих в экстремальных условиях. При легировании алмаза бором его удельное сопротивление зависит от концентрации бора и с ее ростом может меняться от, например, 10^4 Ом•см (в умеренно легированных образцах при содержании бора в алмазе ~ 10^{18} $см^{-3}$) до десятых и даже тысячных долей Ом•см (в сильно легированных пленках при содержании бора ~ 10^{21} $см^{-3}$), что позволяет алмазу приобретать свойства начиная от диэлектрика, до последовательно широкозонного полупроводника (ширина запрещенной зоны 5,4 эВ), вырожденного полупроводника и даже полуметалла [2].

Применение алмаза в ЧЭ датчиков давления сдерживается отсутствием надежного источника материала требуемого качества. Сложность формирования тонких алмазных мембран для решения задач измерения малых давлений может быть преодолена использованием традиционной кремниевой технологии, когда упругий элемент формируется из кремния, а тензорезисторы изготавливаются из поликристаллического алмаза.

Были разработаны чувствительные элементы датчиков давления, в которых тензорезисторы сформированы из алмазной поликристаллической пленки, легированной бором. Конструктивно чувствительный элемент представляет собой плоский кремниевый кристалл размером 4×4 мм и толщиной 300 мкм. ЧЭ в размере 9 штук были получены на кремниевых монокристаллических пластинах размером 12,5×12,5 мм со сформированными прецизионной механической обработкой на пяти координатном станке Corytec мембранами. Изолирующий слой – оксид кремния. Сверху была выращена CVD-методом алмазная поликристаллическая пленка, легированная бором. Формирование функциональной схемы из пленки поликристаллического алмаза проводили методом плазменного травления с использованием многослойной защитной маски. На рисунке 1 представлена 3D-профилограмма меандрового тензорезистора ЧЭ после травления поликристаллического алмаза до удаления защитной маски, полученная с помощью прибора для измерения текстуры поверхности с датчиком точечной автофокусировки PF-60. Из рисунка видно, что с применением данной технологии можно получить довольно точный рисунок тензосхемы из поликристаллического алмаза, легированного бором без нарушения целостности алмазного слоя. Затем было проведено электростатическое соединение в вакууме кремниевых пластин со стеклом с образованием вакуумной полости. Металлизация была сформирована с планарной стороны методом контактной фотолитографии из золота с подслоем ванадия. На рисунке 2 представлена фотография образцов чувствительных элементов с планарной стороны со сформированной металлизацией.

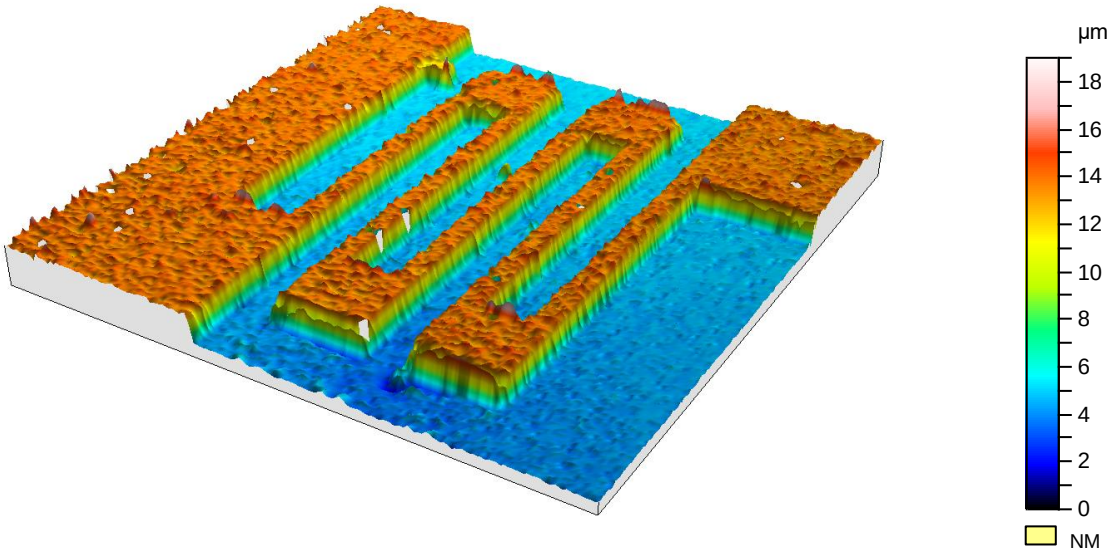


Рис. 1 – 3D-профилограмма тензорезистора ЧЭ

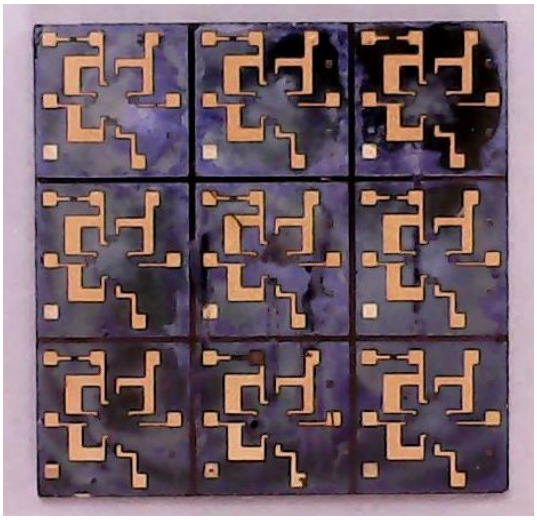


Рис. 2 – Фотография образца с чувствительными элементами с планарной стороны

Измерение удельного электрического сопротивления проведено четырехзондовым методом с помощью комплекса сбора и обработки информации на основе зондовой станции Everbeing SR-4-6L и с помощью установки ВИК – УЭС. Удельное сопротивление алмазных поликристаллических пленок составило от 32 до 280 Ом/□, что сопоставимо со значениями, используемых в типовых кремниевых технологиях.

Таким образом, была подтверждена возможность использования функциональных слоев из поликристаллического алмаза при создании чувствительных элементов датчиков давления, что позволит значительно расширить их температурный диапазон эксплуатации, увеличит точность измерений, долговременную стабильность, радиационную и химическую стойкость.

Автор выражает благодарность научному руководителю, заведующему лабораторией НИТУ «МИСиС» к.т.н. Полушину Н.И., научным консультантам: ведущему научному сотруднику ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша», к.ф.-м.н. Сигалаеву С.К. и главному научному сотруднику ИФХЭ РАН, д.х.н. Спицыну Б.В., а также, за оказание помощи в проведение эксперимента, к.х.н. Алексенко А.Е. (ИФХЭ РАН) и сотрудникам АО «НИИФИ»: главному конструктору направления, начальнику центра Ползунову И.В. и ведущему инженеру-технологу Мишанину А.Е.

Список литературы:

1. Баринов И.Н. Полупроводниковые тензорезистивные датчики давления на основе КНД-структуры // Компоненты и технологии – 2005. – № 5. С. – 12-15.
2. Плесков Ю.В. Электрохимия алмаза. Эдиториал УРСС – 2003. – 104 С.

PHOTOLUMINESCENCE AND BAND GAP OF COLUMN-LIKE NANOCOMPOSITE FROM ANODIC NIOBIUM AND ALUMINUM OXIDE

Hoha A.
Republic of Belarus, Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics (BSUIR), sas4ka06@yandex.ru

Formation and research of anodic column-like nanocomposite (ACN) based on niobium and aluminum oxide is a promising direction in the nanotechnology field, due to semiconducting properties of niobium column-like oxide [1]. Specifically, ACN is researched and noted for its chemical and thermal stability, electro-chromatic properties and sensitivity to various gases [2-3]. However, photoluminescence has not been investigated, and the band gap of such nanostructures has not been calculated yet.

In this work a niobium oxide-based ACN was formed, its photoluminescence was researched, and the band gap was calculated.

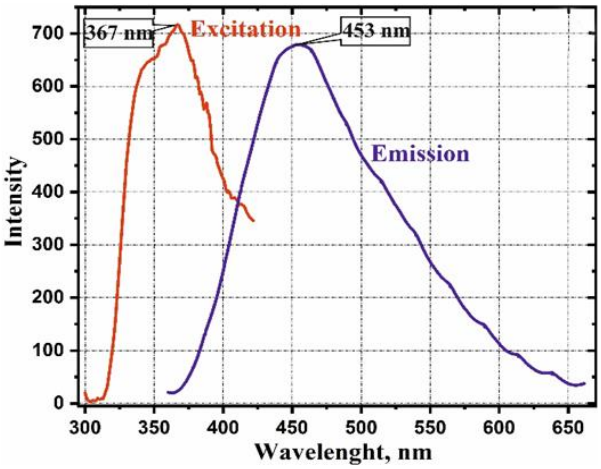


Fig. 1 – Excitation and emission spectra of photoluminescence

To form niobium oxide-based ACN, two-layer Al/Nb system was deposited on Si wafer by magnetron sputtering, and then upper Al layer electrochemical anodization in 0.2 M aqueous solution of oxalic acid at a voltage of 53 V in potentiostatic mode was carried out, followed by Nb re-anodization sublayer in 0.5 M aqueous solution of boric acid at a voltage of 400 V. Excitation spectra of photoluminescence for niobium oxide-based ACN was then measured, using laser spectrometric complex SOLAR MS 7504i, digital camera Proscan HS 101H as a detector and xenon lamp as a light source.

Obtained photoluminescence excitation and emission spectra are shown in figure 1. From the excitation graph a clear peak at a wavelength of 367 nm is seen; band gap estimation – 3.34 eV. Emission spectra peak of 453 nm corresponds to photon energy of 2.8 eV, corresponding with previous results for niobium oxide obtained by other methods [4-5]. Formula used for band gap calculation:

$E = 1240 \cdot \lambda^{-1}$.

In conclusion, niobium oxide-based ACN was successfully prepared via electrochemical anodizing. Investigation taken allowed band gap calculation, and in comparison with previous results suggests potential application in optoelectronics and sensors.

The author is grateful to his scientific advisor A. Pligovka, Ph.D. of Research and Development Laboratory 4.10 “Nanotechnologies”, BSUIR, for ideological inspiration and assistance in organizing research.

This work was supported by a student grant 2020 of the Ministry of Education of the Republic of Belarus.

References:

1. Bamboo-Type TiO_2 Nanotubes: Improved Conversion Efficiency in Dye-Sensitized Solar Cells / D. Kim [et al.] // Journal of the American Chemical Society. – 2008. – Vol. 130, № 49. – P. 18454–18455.
2. Preparation and properties of spin-coated Nb_2O_5 films by the sol-gel process for electrochromic applications / N. Ozer [et al.] // Thin Solid Films. – 1996. – Vol. 277, № 1–2. – P. 162–168.
3. On-chip sensor solution for hydrogen gas detection with the anodic niobium-oxide nanorod arrays / Z. Pytlicek [et al.] // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2019. – Vol. 284, № 1. – P. 723–735.
4. Formation and gas-sensing properties of a porous-alumina-assisted 3-D niobium-oxide nanofilm / A. Mozalev [et al.] // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2016. – Vol. 229. – P. 587–598.
5. Hydrothermal growth and optical properties of Nb_2O_5 nanorod arrays / J. He [et al.] // Journal of Materials Chemistry C – 2014. – Vol. 2, № 38. – P. 8185 – 8190.

РАЗРАБОТКА ЗАЩИТНЫХ БИОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОЙ МАТРИЦЫ

Голубева Н.К.

Россия, Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН

Ngolubeva99@yandex.ru

Защита конструкционных материалов от разрушения, вызванного действием микроорганизмов-деструкторов, является одной из важнейших задач современного

материаловедения. Безопасность эксплуатации оборудования существенно снижается из-за воздействия климатических факторов и биокоррозии, что приводит к более частому выходу его из строя. [1] В связи с этим особо актуальным является разработка эффективных и экологически безопасных мер защиты, среди которых наиболее эффективными являются защитные покрытия.

Целью данного исследования является разработка новых атмосферо- и биостойких защитных покрытий на основе эпоксидной матрицы.

В качестве основного компонента была выбрана циклоалифатическая эпоксидная смола ST-3000. За счет циклоалифатических фрагментов данная смола обладает повышенной атмосферостойкостью. Также к достоинствам смолы ST-3000 можно отнести низкую вязкость и хорошую совместимость с различным компонентами.

В данной работе была разработана композиция на основе эпоксидной смолы ST-3000 (60%), в качестве наполнителей были использованы слюда (35%) и TiO_2 (5%). Отверждение композиции достигалось добавлением полиэфирного отвердителя Т-403 в количестве 35 масс.% (в пересчете на полимерное связующее). Время отверждения композиции составляло 168 ч. Покрытие на основе данной композиции показало хорошие физико-механические показатели (таблица 1). Однако основным недостатком данной композиции является замедленный процесс отверждения. В связи с этим нами были разработаны новые составы, в которые дополнительно вводили эпоксикаучуковый клей ЭКАН-3 в качестве пластификатора при различном соотношении (5, 10 и 20 %) (таблица 1). Отверждение композиций с условным обозначением ST-EP-5, ST-EP-10 и ST-EP-20 достигалось добавлением смеси отвердителей: полиэфирамина Т-403 в количестве 35 масс.% (к циклоалифатической эпоксидноой матрице) и полиэтиленполиамина (ПЭПА) (8 масс. % к эплоксикаучуковому компоненту).

Табл. 1. – Физико-механические свойства покрытий

Обозначение	Модификатор	Масс. % модификатора	Твердость, усл.ед. (ГОСТ 5233-89)	Прочность на удар, см (ГОСТ4765-73)	Прочность на изгиб, мм (ГОСТ 6806-73)	Адгезия, балл (ГОСТ 15140-78)
ST-EP-0	-	-	0,53	40	1	1
ST-EP-5	ЭКАН-3	5	0,45	50	10	1
ST-EP-10	ЭКАН-3	10	0,40	10	15	1
ST-EP-20	ЭКАН-3	20	0,28	-	-	1

Добавление эпокикаучукового пластификатора приводило к существенному снижению времени отверждения композиции (до 72 ч).

Было обнаружено, что с увеличением содержания эпоксикаучукого компонента заметно уменьшается твердость, а также ухудшается и прочность на изгиб покрытия. Нами было установлено, что для получения покрытия с хорошими физико-механическими показателями (твёрдость, прочность на удар, адгезия) соотношение связующих должно варьироваться: для циклоалифатической эпоксидной смолы от 50 до 55 % и для эпоксикаучука – от 5 до 10 %. На основе полученных данных для более широких исследований была выбрана композиция ST-EP-5, которой в дальнейшем было присвоено условное обозначение ОС-16-03.

Композиция ОС-16-03, отвержденная двумя отвердителями, показала хорошие физико-механические свойства, однако отвердитель ПЭПА имеет существенные недостатки. Низкий срок годности отвердителя приводит при его длительном использовании к возникновению липкости поверхностного слоя. В связи с этим, в дальнейшем для отверждения композиции ОС-16-03 был использован только полиэфирамин Т-403 в количестве 35 масс. % и 40 масс. % (к полимерной матрице). После добавления полиэфирамина Т-403 композиция ОС-16-03 легко наносилась на подложки с образованием гладкого и глянцевого поверхностного слоя. Изменение условий отверждения покрытий ОС-16-03 отразилось на их физико-механических показателях, в частности, при использовании только отвердителя Т-403 значительно улучшилась прочность покрытия при изгибе (1 мм, ГОСТ 6806-73). Увеличение количества отвердителя Т-403 (до 40 %) приводило к возрастанию твердости покрытия (до 0.59 усл. ед).

Для повышения биостойкости разработанных покрытий в состав композиции ОС-16-03 (40 масс. % Т-403) был введен биоцид в количестве 5 масс. % и 10 масс. % (на сух. остаток), ранее разработанный в ИХС РАН [2]. Текстолитовые пластины с нанесенными составами были

исследованы на противообрастающие свойства на морском испытательном стенде МНИИС Дам Бай. После 12, 17 и 49 суток экспозиции в Южно-Китайском море, был проведен осмотр образцов. После 12 и 17 суток пластины покрылись биопленкой, однако процесс макробрастания отсутствовал. После 49 суток экспозиции наблюдался небольшой процент макрообрастания (площадь обрастания ≈0,5%).

Покрытия ОС-16-03 без биоцида и с 5 масс. % Co(II)-содержащего биоцида были также исследованы на атмосферную коррозию в условиях тропического климата (испытательные стенды в г. Ханой и г. Нячанг). В головном отделении (г. Ханой) испытания проводились на открытой площадке. Образцы покрытий ОС-16-03 проявили высокую стойкость к атмосферной коррозии. После четырех месяцев экспозиции на пластинах с нанесенными составами ОС-16-03 процесс коррозии не был зафиксирован. Высокую стойкость к атмосферной коррозии разработанных составов можно объяснить хорошей атмосферостойкостью исходной циклоалифатической эпоксидной смолы ST-3000. Испытания на атмсферную коррозию продолжаются.

Таким образом, разработанное покрытие на основе модифицированной циклоалифатической эпоксидной матрицы обладает хорошими физико-механическими свойствами, а также стойкостью к атмосферной коррозии.

Автор выражает благодарность за руководство работой к.х.н. Кондратенко Ю.А. и д.х.н. Кочиной Т.А. Автор благодарит Совместный Российско-Вьетнамский Тропический научно-исследовательский и технологический центр (Тропический центр) за проведение натурных испытаний разработанных составов в рамках проекта Эколан Т-1.14-2020.

Список литературы:

1. В.Ф. Строганов, Е.В. СагадеевБиоповреждение строительных материалов.учебное пособие /В.Ф. Строганов, Е.В. Сагадеев. - Казань: Изд-во Казанск. гос. архитект.-строит. ун-та, 2018. - 61 с.
2. Кондратенко Ю.А. Синтез, строение и свойства новых внутрикомплексных соединений трис(2-гидроксиэтил)амина: диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук, Санкт-Петербург, 2018. 156 с.

ПОЛУЧЕНИЕ ГАЗОНАПОЛНЕННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПОЛИЭТИЛЕН / БИОРАЗЛАГАЕМЫЙ КОМПОНЕНТ, СПОСОБНЫХ К РАЗЛОЖЕНИЮ В ПРИРОДНЫХ СРЕДАХ

Григорьева Е.А.

Россия, ФГБУН «Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля» РАН,
raraavis171009@rambler.ru

На сегодня, в условиях неблагополучной эпидемиологической обстановки, всё более востребованными становятся покупки в интернет-магазинах, услуги по доставке товаров и готовых блюд на дом. В связи с повышением объёмов оборота электронной торговли и доставки увеличивается выпуск полимерных изделий краткосрочного и одноразового использования: тара, упаковочные материалы, одноразовая посуда. Использованные полимерные материалы, попадая на свалки и полигоны, в природные среды, создают угрозу для окружающей среды и благополучия человека. Увеличение числа полимерных материалов среди бытовых отходов ставит вопрос о придании синтетическим полимерам способности разлагаться в природной среде по окончании срока службы. Одним из решений данной проблемы является создание биоразлагаемых полимерных материалов.

Основными крупнотоннажными полимерами являются полиолефины. Изучение изменений физических и химических свойств и структуры полиолефинов при введении наполнителей и под воздействии факторов окружающей среды подготовило основу для придания им способности к биоразложению.

Для получения композиционных материалов были взяты полимер — полиэтилен низкой плотности (ПЭ), природный компонент и газообразующий агент. В случае первой композиции природным компонентом служила древесная мука хвойных и лиственных пород, в случае второй композиции – кукурузный крахмал. Обе добавки представляли собой массы дискретных частиц фракцией до 100 мкм. В таблице 1 показаны составы полученных композиционных материалов.

Табл. 1. – Состав газонаполненных композиционных материалов

№	Компонент (его функция)	Наименование компонента	Количество, масс. %
1	Полимер	Полиэтилен (ПЭ) низкой плотности марки 15803-20	68,5
2	Газообразующий агент	Гидрокарбонат натрия	1,5
3	Биоразлагаемый компонент	- древесная мука (ДМ) фракции 0-100 мкм	30,0
		- кукурузный крахмал (кр) фракции 0-100	30,0

В ПЭ вводились древесная мука или крахмал и газообразующий агент; компоненты смешивались вручную при комнатной температуре. Затем полученные композиции загружались в бункер экструдера Brabender. Композиции под действием нагрева внутри экструдера переходили в состояние расплава. В процессе переработки расплав двигался по четырём температурным зонам. В случае смешения ПЭ и крахмала: первая зона 190°С, вторая 205°С, третья 215°С, четвёртая (фильера) 220°С; в случае смешения композиции и газообразующего компонента: первая зона 141°С, вторая 190°С, третья 205°С, четвёртая (фильера) 210°С. При этом сначала плавился полимер, а затем начинал разлагаться газообразующий агент. На выходе из фильеры масса расплава остывала и затвердевала; пузырьки газа в сжатом состоянии оставались в заготовке.

Для составления характеристики макроструктуры у полученных образцов были определены плотность и пористость методом гидростатического взвешивания; размеры пор и расстояний между ними методом микроскопии, водопоглощение и паропроницаемости.

Результаты исследований показали, что основными факторами, ответственными за биоразложение материалов, являются напряжённое состояние на границе раздела фаз полимер-наполнитель, полимер – воздушная полость; способность сорбировать и удерживать воду, что способствует развитию микроорганизмов, протеканию реакций гидролиза и окисления. Таким образом, можно утверждать, что введение частиц природного компонента и газообразной фазы в структуру полиэтилена делает его более гидрофильным и биоассимилируемым.

Настоящая работа была выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования (ЦКП) ФГБУН «ИБХФ им. Н.М. Эмануэля» РАН «Новые материалы и технологии» и ЦКП ФГБОУ ВО «РЭУ им. Г.В. Плеханова».

Выражение благодарности

Выражаю благодарность в проведении исследования сотрудникам лаборатории физико-химии композиций синтетических и природных полимеров и Центра коллективного пользования (ЦКП) «Новые материалы и технологии» ФГБУН «Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля» РАН, ЦКП ФГБОУ ВО «РЭУ им. Г.В. Плеханова», отдела динамики химических и биологических процессов «ИХФ им. Н.Н. Семёнова» РАН: Попову А. А., Ольхову А. А., Колесниковой Н. Н., Михайлову И. А., Мамину Э. А. Тюбаевой П. М., Масталыгиной Е. Е., Зыковой А. К., Градовой М. А., Градову О. В.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОПРОВОДОВ АНОДНОГО ОКСИДА НИОБИЯ

Захаров Я.А.

Республика Беларусь, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, zakharov.ian1@gmail.com

Создание наноматериалов с новыми уникальными свойствами имеет большое значение для микро- и наноэлектроники, так как с уменьшением размеров структур проявляются ранее неизвестные свойства, которые возможно применить к описанным выше областям. Например, оксид ниобия, ранее известный как диэлектрик и альтернатива SiO_2, благодаря анодному наноструктурированию в виде нанопроводов показал полупроводниковые свойства [1], что позволило исследовать его в качестве термоэлектрического материала.

В данной работе методом электрохимического анодирования были сформированы тестовые структуры с нанопроводами анодного оксида ниобия и исследованы их термоэлектрические характеристики.

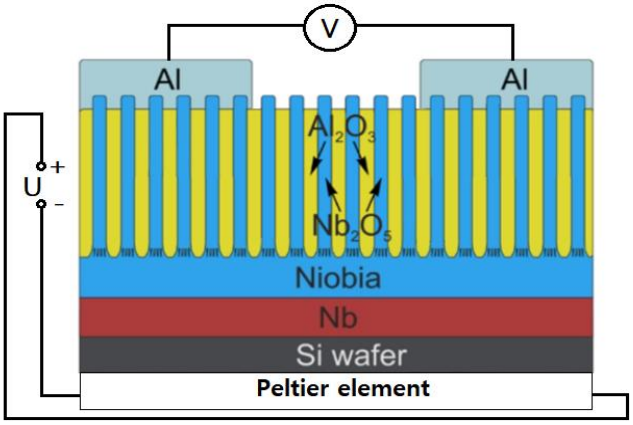


Рис. 1 – Схематическое изображение тестовой структуры и принципиальная схема измерения её термоэлектрических свойств

Экспериментальные образцы формировались по методике, представленной в работе [1]. Для исследования термоэлектрического эффекта проводили формирования верхних контактных площадок из алюминия. Для этого часть пористого анодного оксида алюминия (АОА) химически удаляли в селективном травителе (50% водный раствор ортофосфорной кислоты) при температуре 50 °С в течении 300 с. В результате нанопровода оксида ниобия, расположенные в матрице АОА, выступали над поверхностью сформированной наноструктуры, примерно, на 40 нм. Затем проводили напыление алюминия толщиной 500 нм, фотолитографию и травление по шаблону контактных площадок площадью 1×1 мм^2.

На рис. 1 показано схематическое изображение тестовой структуры, а также принципиальная схема измерения её термоэлектрических свойств. Нагрев производили от 20 до 120 °С со стороны кремниевой пластины с помощью элемента Пельтье, подключенного к источнику тока. Вторая сторона экспериментального образца с контактными площадками из алюминия охлаждалась естественным образом. Температура измерялась с обеих сторон наноструктуры, с помощью термометра, а затем определялась разница температур. Напряжение снималось с двух алюминиевых контактных площадок. Результаты измерений термоЭДС показали рост напряжения от единиц микровольт до нескольких милливольт. В случае большего охлаждения второй стороны экспериментального образца с помощью кулера, а, следовательно, большей разницей температур с разных сторон наноструктуры, разница потенциалов была еще более существенной.

Таким образом, опираясь на полученные результаты, можно сделать вывод о наличии термоэлектрического эффекта у анодного оксида ниобия, наноструктурированного методом электрохимического анодирования до нанопроводов. Исследование данного материала в предложенном направлении является актуальной задачей, которая позволит разработать на его основе новые приборы микро- и наноэлектроники.

Выражение благодарности:

канд. техн. наук, с.н.с НИЛ 4.10 Пligовке А.Н., канд. физ.-хим. наук, доценту Позняку А.А., Ларину Т.Д., Карженевской В.Ю.

Список литературы:

1. Pligovka A., Lazavenka A., Gorokh G. Anodic Niobia Column-like 3-D Nanostructures for Semiconductor Devices // IEEE Transactions on Nanotechnology. – 2019. – Т. 18. С. 790-797.

ВЛИЯНИЕ In(III) – ИОНОВ НА ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА TiO_2 ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ВИДИМЫМ СВЕТОМ

Маслов Д.А.

Россия, Институт нефтехимического синтеза (ИНХС РАН), maslov@ips.ac.ru

Диоксид титана в кристаллографической модификации анатаз, из-за биологической безопасности и химической устойчивости, является перспективным материалом для изготовления покрытия электродов фотоэлектрохимических ячеек, что может быть применено в технологии очистки от промышленных загрязнителей без дополнительных затрат на активацию каталитических процессов, так как позволяет проводить реакции разложения органических соединений при

облучении видимым светом. Однако TiO_2 (анатаз) обладает достаточно широкой шириной запрещенной зоны, из-за чего спектр фотоактивации лежит до 400 нм, в УФ области, что ограничивает практическое применение, так как доля УФ излучения в естественном свете лишь 3-5%. Кроме того, из-за структурных особенностей в TiO_2 высока доля рекомбинаций между свободными носителями заряда, что снижает квантовую эффективность. С целью увеличения каталитической эффективности при облучении солнечным светом, TiO_2 химически модифицируют ионами металлов, которые могут не только способствовать сенсибилизации видимым светом за счет отдачи фотовозбужденных электронов, но и уменьшать рекомбинацию между свободными дырками и электронами.

Ионы In^{3+} обладают только акцепторными свойствами и имеют ионный радиус больше Ti^{4+}, из-за чего не могут сформировать твердый раствор замещения с TiO_2. (In-TiO_2)/FTO – образцы были приготовлены нанесением стабилизированного коллоидного раствора (золь), приготовленного гидролизом раствора н-бутоксида титана и ацетата индия с последующей прокалкой при 500 °C, на токопроводящую оптически прозрачную подложку (стекло с покрытием из F:SnO_2, FTO). Проведенные структурные исследования XRD и ПЭМ показали, что при добавлении небольшой концентрации индия, ионы In^{3+} (до 0,23% ат) взаимодействуют с кислородом поверхности TiO_2. С увеличением концентрации In растет число кристалло-аморфных частиц зарождающиеся фазы In_2O_3. Фотоэлектрохимические свойства были оценены по регистрируемому фототоку при монохроматическом облучении (461 нм) видимого диапазона (In-TiO_2)/FTO пленок (фотоанодов) в щелочном растворе метанола (рис. 1). Повышение фототока и сдвиг потенциала в отрицательную зону для образца с 0,23 ат. % In^{3+}, указывает на преобладание процессов окисления метанола над фоновыми реакциями разложения воды. С ростом концентрации In наблюдается снижение регистрируемого фототока до минимального значения, что симбатно со снижением интенсивности светопоглощения, которая также спадает до минимального значения. Очевидно, при малой концентрации ионы In^{3+} меняют электронную структуру TiO_2 внося структурные дефекты в поверхностном слое. Высокая интенсивность светопоглощения в диапазоне 400 – 450 нм может быть объяснена процессом фотоактивации с переходом свободного электрона из VB (TiO_2) до уровней энергии кислородных вакансий, который затем поглощается In^{3+}. Образованные, после фотовозбуждения электронов, дырки окисляют адсорбированные молекулы метанола. С ростом концентрации In, число изолированных ионов на поверхности TiO_2, вероятно, снижается, в результате их агрегации в рентгеноаморфные кластеры оксида. Формируемые кластеры InO_x способны поглощать как электроны, так и дырки, являясь центрами их рекомбинации, что приводит к снижению фотоэлектрокаталитической активности. Однако снижение числа изолированных друг от друга In^{3+} ионов на поверхностности TiO_2 происходит значительно медленнее, чем рост числа InO_x кластеров, что объясняет близкие значения в интенсивности светопоглощения при разных высоких концентрациях In.

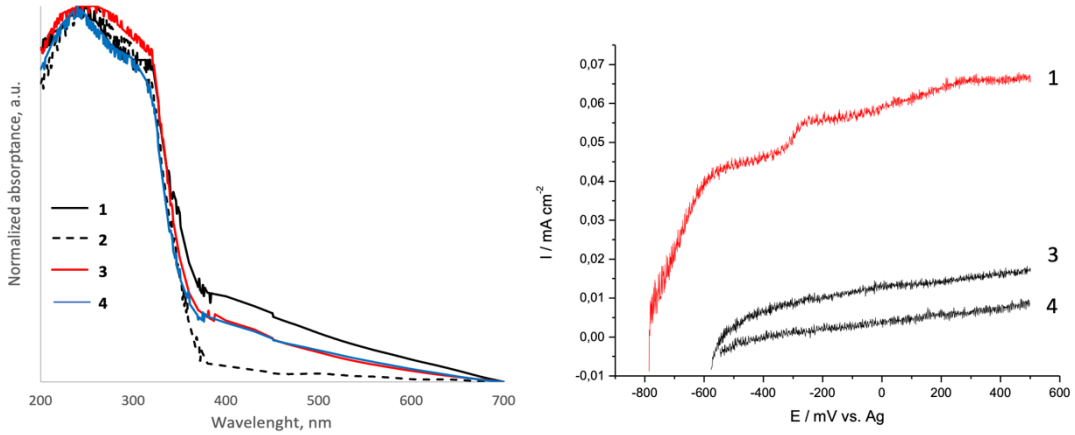


Рис. 1. *Слева* – Спектры поглощения света (Bi-TiO_2)/FTO образцов; *Справа* – парциальные вольтамперные характеристики (Bi-TiO_2)/FTO образцов, полученные при облучении монохроматическим светом (461 нм), 10 мВт/см^2, в водном растворе 0,1 М KOH + 200 мкл (4,9 мМ) CH_3OH. Номера на графиках, соответствуют концентрации Bi в образцах (в ат. %): (1) – 0,23; (2) – 0; (3) – 1,21; (4) – 2,52.

Таким образом, показано, что при высокой делокализации ионов In^{3+} по поверхности TiO_2 можно добиться максимально высоких фотоэлектрокаталитических свойств в реакциях разложения растворенных органических соединений, что перспективно для развития малоэнергоемких технологий удаления техногенных загрязнителей.

Выражаю благодарность научным руководителям: д.х.н., проф. Цодиков М. В. (ИНХС РАН) и д.х.н. Гринберг В. А. (ИХФЭ РАН).

ПЛЕНОЧНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ Me-TiO_2 (Cu, Fe, Co) ДЛЯ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ ФОТО-ФЕНТОНА

Морозов А.Н.

Россия, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, imoro3ob@gmail.com

В последнее время интенсивно исследуются фотокаталитические свойства пленочных материалов на основе нанотрубок (НТ) TiO_2, получаемых анодированием металлического титана [1]. Повышенное внимание к данному объекту обусловлено прежде всего его уникальной пространственно упорядоченной наноструктурой и возможностью контролировать размеры НТ TiO в широких пределах, что открывает перспективу получения материалов с заданными свойствами и функциями [2]. Известно, что допирование TiO_2 атомами переходных металлов способствует снижению степени рекомбинации зарядов и расширению спектральной чувствительности. Подобные материалы обладают высокой каталитической активность в процессах фотокатализа и Фентона. В связи с этим, особый интерес представляет синтез новых материалов путем введения переходных металлов в кристаллическую структуру НТ TiO_2 для последующего их применения в качестве катализаторов в системах типа фото-Фентона.

Целью настоящей работы являлось получение композитных тонкопленочных покрытий путем допирования высокоупорядоченной матрицы из НТ TiO_2 атомами переходных металлов в сольвотермальных условиях.

Допирование нанотрубчатых пленок TiO_2, полученных в потенциостатическом режиме анодирования [2], атомами переходных металлов осуществляли с помощью сольвотермального метода в автоклаве, оснащенного фторопластовым вкладышем объемом 25 мл. Процесс допирования проводили в растворах соответствующих солей металлов в этиленгликоле при температурах 80 - 180ºС и продолжительности 15 - 180 минут.

Полученные образцы были охарактеризованы с помощью методов сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), рамановской спектроскопии (РС), электронной спектроскопии диффузного отражения (СДО) в УФ- и видимой областях электромагнитного спектра, рентгенофазового анализа (РФА), масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

В ходе исследования был разработан новый метод получения упорядоченных пленок из допированных атомами переходных металлов НТ TiO_2. Установлено, что предложенный подход позволяет контролировать содержание металлов, вводимых в кристаллическую структуру НТ TiO_2, в пределах от 0,01 до 5,00 мас.%. С помощью СЭМ было продемонстрировано, что введение до 5 мас.% металлов не оказывает влияния на размеры и степень упорядоченности НТ TiO_2 в формируемых пленках. Исследование с помощью ПЭМ показали, что в результате допирования наблюдается изменение тонкой микроструктуры стенок НТ TiO_2, что обусловлено образованием дислокаций и нарушением правильного расположения атомов в решетке. Отсутствие атомов кислорода в окружении Ti было подтверждено методами РС, РФА и РФЭС. Построены корреляционные зависимости концентрации кислородных вакансий от природы металла и его содержания. Критический фазовый анализ полученных образцов показал, что введение атомов Cu, Fe и Co в структуру НТ TiO_2 не приводит к изменению их кристаллического состояния, которое представлена одной фазой - анатазом.

Настоящая работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-00192 «Физико-химические основы формирования металлооксидных пленок с пространственно-упорядоченнои наноструктурои для гетерогенных фотокаталитических систем фото-Фентона»).

Автор работы выражает благодарность своему научному руководителю доктору химических наук, профессору Михайличенко А.И. за помощь и ценные советы при подготовке данного материала.

Список литературы:
1. Mikhailichenko A.I., Morozov A.N., Denisenko A.V. Designing and preparing a thin-film photocatalyst from titanium dioxide nanotubes codoped with nitrogen and fluorine // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2019. V.53. №4. PP. 632-637.
2. Морозов А.Н., Денисенко А.В., Михайличенко А.И., Чайка М.Ю. Влияние состава электролита на морфологию пленок диоксида титана, получаемых анодированием титана в ячейке с циркуляционным перемешиванием // Российские нанотехнологии. 2019. Т.14. №9-10. С. 52-58.

ВЛИЯНИЕ ПОДЛОЖКИ НА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ЕВРОПИЯ В МАТРИЦЕ ТИТАНАТА БАРИЯ

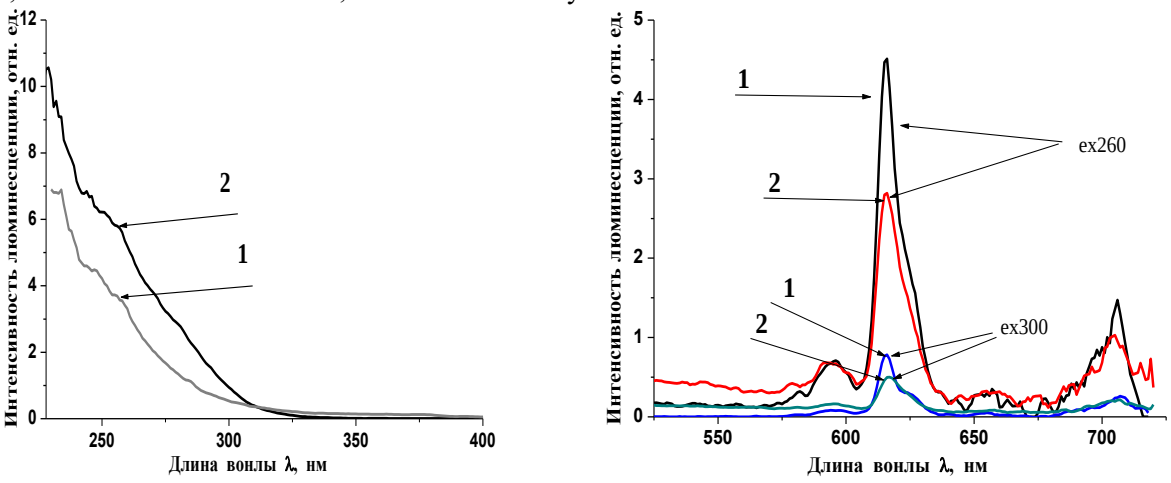
Парафинюк Д.А.

Республика Беларусь, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, d.parafinuk@bsuir.by

Титанат бария представляет собой диэлектрический материал, находящийся в фазе перовскита, за счет чего обладает сегнетоэлектрическими свойствами. Также данные материалы могут содержать люминесцирующие ионы лантаноидов, излучающие в различных областях спектра, применяющиеся в качестве активаторов люминофоров. [1]. Титанат бария, содержащий ионы европия, позволяет формировать материалы и компоненты, люминесцирующие в видимом оптическом диапазоне, длина волны которых приходится на 613-615 нм [2]. Также материал титаната бария, содержащий ионы европия, используется для формирования многослойных периодических структур, представляющих собой интерференционные фильтры, которые активно применяются в фотонике и оптоэлектронике [3]. Ранее нами было обнаружено влияние концентрации ионов европия на интенсивность люминесценции готовой структуры. Данная работа направлена на определение эффекта влияния подложки на люминесцентные свойства трехвалентного европия в матрице титаната бария.

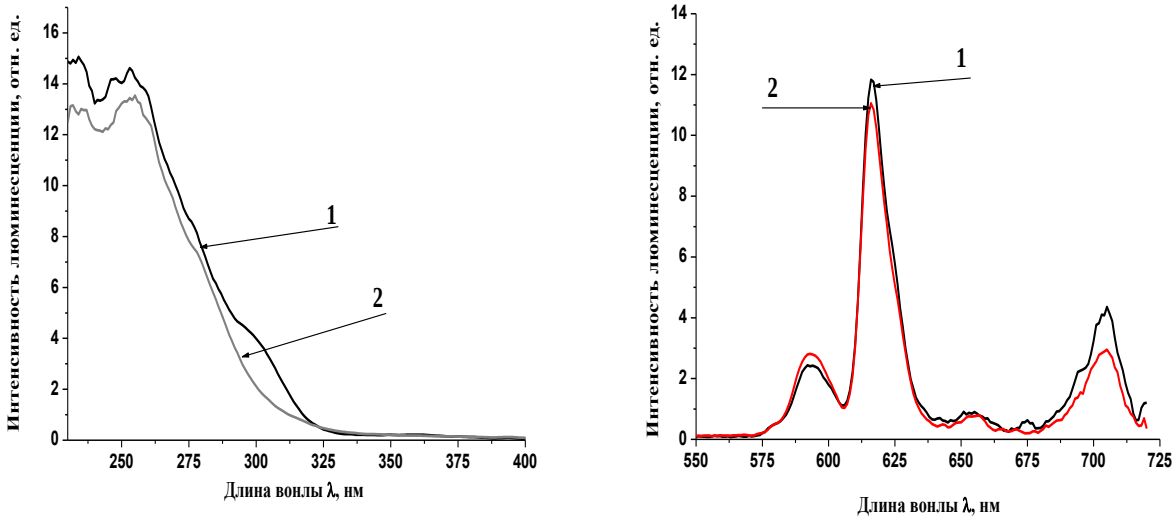
Для обнаружения эффекта влияния подложки на люминесцентные свойства европия в матрице титаната бария были синтезированы однослойные структуры титаната бария, содержащего ионы европия, и многослойные периодические структуры, состоящие из 6 чередующихся слоев титаната бария, содержащего ионы европия, и диоксида кремния, на кварцевом стекле и монокристаллическом кремнии с помощью золь-гель технологии.

Для приготовления золя титаната бария $BaTiO_3$ использовались следующие компоненты: ацетат бария и тетраизопроксититан. В золь титаната бария был добавлен ацетат европия с концентрацией 0,01 моль/л. Для приготовления золя диоксида кремния использовались вода, этанол, азотная кислота и тетраэтоксисилан. Структуры формировались методом центрифугирования на монокристаллическом кремнии и кварцевом стекле, затем просушивались при температуре 200 °С, в течение 10 минут, и подвергались отжигу: однослойные структур – 900 °С, а многослойные – 450 °С; в течение 30 минут.



(а) (б)

Рис. 1. Спектры возбуждения люминесценции (а) и спектры люминесценции (б) европия в титанате бария, сформированных на монокристаллическом кремнии (1) и кварцевом стекле (2)



(а) (б)

Рис. 2. Спектры возбуждения люминесценции (а) и спектры люминесценции (б) европия в матрице титаната бария в многослойной структуре, сформированных на монокристаллическом кремнии (1) и кварцевом стекле (2)

Спектры испускания и возбуждения фотолюминесценции (ФЛ) регистрировали с использованием спектрофлуориметра SOLAR CM2203, снабженного ксеноновой лампой высокого давления 150 Вт, при одинаковом фиксированном угле падения и регистрации 30°.

На рисунке 1 представлены спектры возбуждения люминесценции и спектры люминесценции для однослойных структур $BaTiO_3$:Eu сформированных на кварцевом стекле и монокристаллическом кремнии при температуре отжига 900 °С. На рисунке 2 также представлены люминесцентные спектры для многослойных периодических структур $BaTiO_3$:Eu / SiO_2, состоящих из 6 слоев, сформированных также на кварце и монокристаллическом кремние при температуре отжига 450 °С.

Однослойные структуры возбуждались излучениями с длинами волн 260 и 300 нм и обнаружено, что длина волны 260 нм является более эффективной для возбуждения люминесценции европия в матрице $BaTiO_3$. Максимум люминесценции наиболее интенсивной полосы приходится на длину волны 615 нм, что соответствует $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ переходу трехвалентного европия.

Обнаружено, что интенсивность люминесценции европия в титанате бария однослойных и многослойных периодических структур, сформированных на монокристаллическом кремнии выше чем для структур, сформированных на кварцевом стекле. Данная закономерность объясняется тем, подложка из монокристаллического кремния способствует формированию кристаллической структуры в тонких пленках, что следует учитывать в технологическом процессе при изготовлении люминофоров.

Выражение благодарности. Автор выражает благодарность научному руководителю, доктору физико-математических наук, профессору Гапоненко Николаю Васильевичу. А также благодарность кандидату физико-математических наук, ведущему научному сотруднику Института физики им. Б. И. Степанова Райченок Тамаре Фроловне.

Список литературы:

1. Progress in the Synthesis of Nanocrystalline $BaTiO_3$ Powders for MLCC / Christian Pithan, Detlev Hennings, Rainer Waser // International Journal of Applied Ceramic Technology. – 2005. Vol. 2, № 1.

2. Парафинюк Д.А. Оптические свойства многослойных периодических структур $BaTiO_3$:Eu / SiO_2 / Д. А. Парафинюк, Н. В. Гапоненко, Т.Ф. Райченок // Доклады БГУИР. – 2019. – Т. 7, № 125. – С. 95-100.

3. N.V. Gaponenko. Enhanced luminescence of europium in sol-gel derived $BaTiO_3$ / SiO_2 multilayer cavity structure / N.V. Gaponenko, P.A. Kholov, T.F. Raichenok, S.Ya Prislopski // Optical Materials. – 2019. – Vol. 96. – pp. 109265(5).

ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ФТАЛОЦИАНИНАТЫ МЕТАЛЛОВ КАК СЕНСОРНЫЕ СЛОИ ДЛЯ ДЕТЕКЦИИ ГАЗОВ

Поляков М.С.

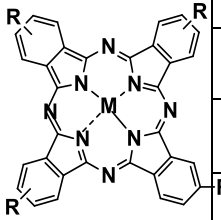
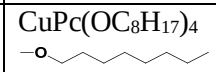
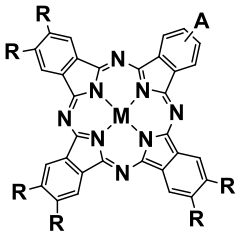
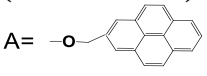
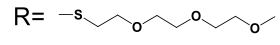
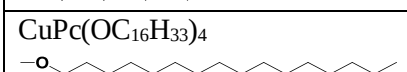
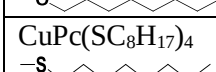
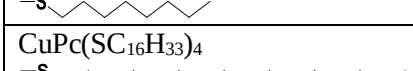
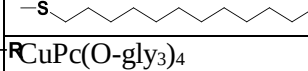
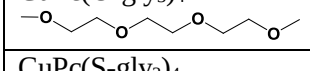
Россия, Санкт-Петербург, ФГБОУ ВО ««Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет», polyakov_m.s@mail.ru

В последнее время плёнки фталоцианинатов металлов (MPc) используются как полупроводниковые материалы, компоненты фотогальваники, материалы для нелинейной оптики, активные слои газовых сенсоров. Возможность использования плёнок данных комплексов в качестве активных слоёв сенсорных устройств обусловлена существенным изменением их резистивных характеристик при взаимодействии с различными газами (NO_x, NH_3, CO, H_2S и т.д.). В настоящее время для жидкокристаллических фталоцианинатов широко изучено влияние длины, числа заместителей, степени их разветвления, природы гетероатомов, связывающих заместитель с макроциклом, природы металлов-комплексообразователей на термодинамические параметры фазовых переходов мезогенных фталоцианинатов и структуру их плёнок, однако сенсорные свойства тонких слоёв этих ЖК-соединений исследованы недостаточно.

В ходе работы синтезированы симметрично тетразамещённые фталоцианинаты меди с алкилтио- $CuPc(SC_8H_{17})_4$, $CuPc(SC_{16}H_{33})_4$ и алкилоксизаместителями $CuPc(OC_8H_{17})_4$, $CuPc(OC_{16}H_{33})_4$, а также тетразамещённые комплексы с триэтиленгликолевыми заместителями $CuPc(O\text{-}gly_3)_4$, $CuPc(S\text{-}gly_3)_4$ при взаимодействии соответствующих комплексов фталоцианина с безводным хлоридом меди в н-гексаноле (выход ~ 95%). Несимметрично замещённый фталоцианин H_2Pc-py, содержащий шесть $[-S(CH_2CH_2O)_3CH_3]$ и один пиренилметокизаместитель, получали из соответствующего фталоцианината цинка при взаимодействии с избытком гидрохлорида пиридина (выход ~ 85%), а его комплексы с кобальтом (II) и медью (II) – из H_2Pc-py при взаимодействии с соответствующими ацетатами (выходы ~ 90%). В таблице 1 представлены структурные формулы и условные обозначения исследованных комплексов.

Методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), поляризационной оптической спектроскопии (ПОМ) и рентгеноструктурным анализом (РФА) были изучены ЖК-свойства фталоцианинатов меди.

Табл. 1. – Исследуемые ЖК-комплексы фталоцианинатов

Структурная формула MPc	Обозначение комплекса и структурная формула заместителей R	Структурная формула MPc	Обозначение комплекса и структурная формула заместителей R
	$CuPc(OC_8H_{17})_4$ 		MPc-py (M=2H, Cu, Co)  
	$CuPc(OC_{16}H_{33})_4$ 		
	$CuPc(SC_8H_{17})_4$ 		
	$CuPc(SC_{16}H_{33})_4$ 		
	$CuPc(O\text{-}gly_3)_4$ 		
	$CuPc(S\text{-}gly_3)_4$ 		

Сенсорные свойства плёнок фталоцианинатов на аммиак исследовались посредством регистрации электрического сопротивления сенсорных слоёв при изменении состава газовой смеси со временем. Слои MPc толщиной 55-75 нм наносили на стеклянную подложку с платиновыми встречно-штыревыми электродами методом центрифугирования (*spin-coating*). Аммиачно-воздушная смесь, содержащая необходимую концентрацию аммиака, подавалась в измерительную ячейку в течение 30 с, после чего производилась продувка ячейки воздухом. Подача новой порции аммиака производилась только после того, как сопротивление плёнки возвращалось к исходному значению. Рабочий диапазон концентраций аммиака 10-50 ppm определялся практическими соображениями:

ПДК аммиака составляет 26 ppm (20 мг/м^3). Определено, что все исследуемые плёнки фталоцианинатов проявляют обратимый сенсорный отклик на аммиак.

Увеличение сопротивления плёнок при введении аммиака связано со взаимодействием NH_3 с макроциклом MPc, проводящее к уменьшению концентрации носителей заряда (дырок). Среди плёнок фталоцианинатов меди наибольшими величи́нами сенсорного отклика обладают CuPc-py, $CuPc(S\text{-}gly_3)_4$, $CuPc(S\text{-}gly_3)_8$, $CuPc(O\text{-}gly_3)_4$, которые являются жидкокристаллическими при комнатной температуре и характеризуются упорядоченной структурой. Ряд чувствительности плёнок на аммиак выглядит следующим образом: CuPc-py > $CuPc(S\text{-}gly_3)_4$ > $CuPc(S\text{-}gly_3)_8$ > $CuPc(O\text{-}gly_3)_4$ > $CuPc(SC_8H_{17})_4$ > *$CuPc(OC_8H_{17})_4$* > *$CuPc(SC_{16}H_{33})_4$* > *$CuPc(OC_{16}H_{33})_4$*.

Поскольку наиболее высокие значения сенсорного отклика для изученных фталоцианинатов меди демонстрируют плёнки несимметрично замещённого фталоцианината CuPc-py, были исследованы сенсорные свойства плёнок несимметрично замещённых комплексов CoPc-py и H_2Pc-py аналогичного строения. На рис. 1 представлены зависимости величин относительного сенсорного отклика (S_{resp}) от концентрации аммиака; $S_{resp} = (R_i\text{-}R_0)/R_0$, где R_i – значение сопротивления плёнки в момент времени t, а R_0 – исходное сопротивление сенсорных слоёв до напуска газа-аналита.

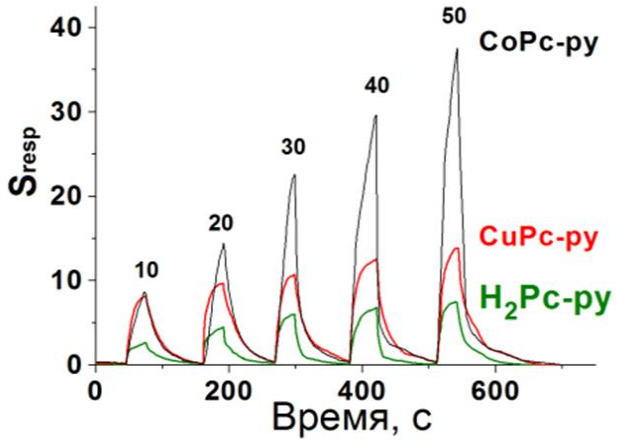


Рис. 1. – Временна́я зависимость адсорбционно-резистивного сенсорного отклика плёнок фталоцианинатов CoPc-py, CuPc-py и H_2Pc-py при введении 10-50 ppm аммиака

Полученные данные свидетельствуют, что плёнки ЖК MPc-py обладают наибольшим сенсорным откликом по сравнению с рассмотренными ЖК-фталоцианинатами. Так в плёнках H_2Pc-py наблюдается семикратное увеличение их сопротивления при введении 50 ppm NH_3, сопротивление плёнок CuPc-py возрастает при этом в 10 раз, а в случае CoPc-py в 40 раз. Данные показатели чувствительности являются одними из самых высоких для плёнок фталоцианиновых комплексов на аммиак как среди изученных нами, так и данных литературы.

Таким образом, были получены и охарактеризованы ЖК-комплексы фталоцианина, определены температурные интервалы и энтальпии их фазовых переходов. Установлено, что ЖК-фталоцианинаты образуют колончатую гексагональную мезофазу и плёнки с планарным упорядочением. Показано, что слои исследованных фталоцианинатов проявляют обратимый сенсорный отклик на NH_3 при концентрациях 10-50 ppm, при этом наибольшим сенсорным откликом обладают плёнки несимметрично замещённого фталоцианината кобальта CoPc-py. Построен ряд сенсорной чувствительности плёнок MPc к аммиаку: величина сенсорного отклика для ориентированных плёнок фталоцианинатов, образующих ЖК-фазу при комнатной температуре, выше по сравнению с плёнками MPc, образующих при тех же условиях кристаллическую фазу.

Автор благодарит научного руководителя д.х.н., проф. РАН Т.В. Басову и коллег из Технического университета (г. Гебзе, Турция).

ПЛАЗМЕННЫЕ ПОКРЫТИЯ ИЗ СПЛАВА Cr-Fe-Ni-Mn-Si-C

Радюк А.А.

Россия, г. Москва, ИМЕТ РАН, vkalita@imet.ac.ru

Введение

Плазменное напыление позволяет формировать покрытия из широкого круга материалов, доэвтектические, эвтектические и заэвтектические сплавы, оксиды, интерметаллиды, имеющих в

момент соударения с подложкой жидкую фазу. Из таких материалов могут быть получены и аморфные покрытия, если сплавы имеют состав близкий к эвтектическому состав.

При плазменном напылении заэвтектических сплавов большая разница между температурами солидуса и ликвидуса и конкретная температура напыляемых частиц определяют их фазовый состав в момент соударения с подложкой. Известно, что температура напыляемых частиц может на 1000°С превышать температуру плавления. В этом случае напыляемые частицы в зависимости от их температуры могут иметь в своем составе жидкую и твердую фазы.

Материалы и методики

Для напыления покрытий использовали порошок сплава 57,4%Cr-21,5%Fe-3,5%Ni-3,3%Mn-9,4%Si-5,3%C марки ПР-55ХС9НГ с размером частиц 32-50 мкм и 50-80 мкм. Напыление покрытий производили на промышленной плазменной установке УПУ-3д плазмотроном ПП-25 на стальные подложки стали Ст.3 толщиной 1 и 4 мм (Табл.1). Плазмообразующая смесь Ar-N_2, транспортирующий газ Ar. К аноду плазмотрона была пристыкована насадка, предназначенная для устранения теплового воздействия плазмы на подложку и напыляемое покрытие за счет экстракции плазменного потока.

Таб.1. Режимы напыления покрытий.

Образец	Фракция порошка, мкм	Толщина подложки, мм	Дуга плазмотрона		Плазма			КИМ,%
			Напряжение, В	Ток, А	Расход плазмообразующего газа, г/с	Эффективная мощность, кВт	Среднемассовая энтальпия, МДж/кг	
1	32-50	1	60	350	0,952	12,6	13,235	66,0
2	32-50	1	50	350	0,952	8,75	9,191	65,6
3	32-50	1	45	350	0,952	7,08	7,444	65,3
4	50-80	1	60	350	0,952	12,6	13,235	66,0
5	50-80	4	60	350	0,952	12,6	13,235	60,5

При плазменном напылении с относительным перемещением плазмотрона и подложки затвердевание и последующее охлаждение напыляемых частиц толщиной 2-10 мкм проходит со скоростью до 10^8°С/с, создаются условия для фиксации в покрытиях мелкокристаллической и аморфной структуры. Покрытие толщиной 10 мм напыляли «в точку», без перемещения подложки относительно плазмотрона. По мере увеличения толщины покрытия температура его свободной поверхности повышается вплоть до плавления. В этом случае, скорость охлаждения покрытия уменьшается от максимальной, у подложки, до минимальной на вершине покрытия. При напылении аморфизирующихся эвтектических сплавов структура покрытия по высоте плавно изменяется от аморфной до высоты 0,5 – 1 мм, в нано структуру на высоте 1 - 3 мм, в структуру с микронным размером вторых фаз на высоте покрытия выше 3 мм. Размер фаз в покрытии увеличивался с ростом толщины покрытия, на которой производились исследования.

Исследовали зависимости коэффициента использования материала и содержания аморфной фазы в покрытиях от эффективной мощности плазменного. Объем аморфной фазы в покрытиях оценивали по данным рентгенофазового анализа. Из поперечных сечений частиц порошка и покрытий были приготовлены шлифы для исследования микроструктуры в оптическом микроскопе Jenavert Interphako и измерения микротвердости на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузке 20 г. Термический анализ покрытия и исходного порошка для напыления проводили с использованием высокотемпературной установки ВДТА-7 в атмосфере очищенного гелия в интервале температур 20-1550°С. В порошке для напыления и покрытии установили содержание углерода, азота и кислорода.

Результаты

Микроструктура покрытия толщиной 10 мм, напыленного «в точку», в первом приближении состоит из четырех зон по высоте покрытия. Оптической микроскопией вторые фазы в большей части покрытия, не обнаружены. Вторые фазы выявлены только в отдельных частицах, не полностью расплавленных в плазменной струе и расположены эти фазы в стенках ячеек.

Содержание кислорода в покрытии, по сравнению с исходным порошком, повышается в 2 раза и азота в 3 раза. Содержание углерода снижается на 7%.

По данным рентгеновского фазового анализа исходный порошок имеет однофазное кристаллическое строение.

В покрытиях, напыленных из этого порошка при эффективной мощности плазменного потока 12,6 и 8,75 кВт, содержание аморфной фазы составляет 90%. При напылении с меньшей мощностью 7,09 кВт количество аморфной фазы снижается до 80 %. Кристаллическая составляющая, как в порошке, так и в покрытиях представлена комплексной фазой $Cr_9Fe_3C_4Si$. Следует отметить систематическое изменение периода решетки по осям С и А фазы $Cr_9Fe_3C_4Si$. С увеличением мощности плазменной струи период решетки по оси А уменьшается, а по оси С увеличивается по отношению к значениям в исходном порошке для напыления. Можно предположить, что фаза $Cr_9Fe_3C_4Si$ в покрытии не наследуется из исходного порошка, а формируется при плазменном напылении при соударении с подложкой полностью расплавленных частиц, температура которых была выше температуры ликвидуса. Такое предположение возможно, поскольку интервал температур солидус – ликвидус для сплава порошка равен 125°С, а, известно, что температура напыляемых частиц может превышать температуру плавления на 1000°С. Данный сплав можно характеризовать как заэвтектический.

Переход «аморфная фаза - кристаллические фазы» в образце покрытия установили ДТА анализом. Кристаллизация аморфной фазы в покрытии происходит в две стадии, T_X = 722°С (Рис.1). На первой стадии в процессе изотермического отжига формируется аморфно - нанокристаллическая структура. Отжиг при температуре протекания второй стадии способствует формированию наноразмерных кристаллических выделений, обеспечивающих рост твердости сплава.

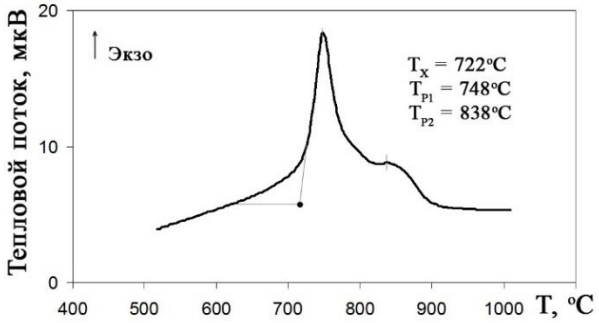


Рис.1 Термограмма покрытия.

Наиболее достоверные данные по микротвердости покрытий, получили при напылении «в точку», без перемещения плазмотрона относительно подложки. В этом случае максимальная толщина покрытия 10 мм, формируется плотное покрытие, микротвердость которого в большей степени зависит от его фазового состава. Микротвердость исходного порошка для напыления при нагрузке 20 г равна 2047,40±320,25 кг/мм^2.

Микротвердость покрытия при нагрузке 20 г на высоте 1,14 мм от подложки равна 1939,49±426,31 кг/мм^2. Максимальные значения микротвердости зафиксированы на высоте покрытия 5,7 мм, при нагрузке на индентор 200 г, 1614,0±58,69 кг/мм^2 и при нагрузке на индентор 20 г 2345,83± 303,53 кг/мм^2. Можно предположить, что на данной высоте аморфная фаза трансформируется в наноразмерные фазы.

Выводы

При напылении плазменных покрытий из микрокристаллического порошка заэвтектического сплава 57,4%Cr-21,5%Fe-3,5%Ni-3,3%Mn-9,4%Si- 5,3%C формируется двухфазная структура с содержанием аморфной фазы до 90% и упрочняющими фазами карбидов и силицидов. Аморфная фаза покрытия трансформируется в нанокристаллическую при температуре 748°С. Микротвердость такого покрытия повышается с 1939,49 кг/мм^2 до 2345,83 кг/мм^2 при микротвердости порошка для напыления 2047,40±320,25 кг/мм^2.

ОЦЕНКА ТОКСИКОЛОГИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ IN VITRO

Севостьянова Т.М.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Российский национальный исследовательский медицинский университет имени Н.И. Пирогова" Министерства здравоохранения Российской Федерации, e-mail: tata_sev1048@mail.ru

Системы доставки лекарственных препаратов являются перспективным и востребованным направлением в области медицины. За счет локального высвобождения лекарственных препаратов

можно избежать проблем, возникающих при иных способах доставки, а также улучшить эффективность терапии в целом. Такие системы могут быть использованы как самостоятельные терапевтические средства, так и в качестве покрытия различного рода имплантатов[1-3]. Такие покрытия имплантатов способны улучшать биосовместимость изделия, решая возникающие проблемы при контакте материала основы изделия с внутренней средой человеческого организма.

Системы контролируемой доставки лекарственных форм должны обладать комплексом требуемых свойств: атравматичность, биосовместимость, заданная скорость и время биодеградации, иметь целый ряд необходимых физико-химических и механических свойств. Данные системы возможно создавать на основе биодеградируемых полимеров, например, полигликолидлактида. Лекарственные средства, внедренные в полимерную матрицу дисперсно, в виде включений, дают возможность контролируемого высвобождения лекарства путем диффузии. При этом введение лекарственных препаратов может существенно изменить свойства полимера-матрицы. В данной работе рассмотрено влияние введения различных лекарственных препаратов на биологические свойства пленок полигликолидлактида [4-6].

Для изготовления использовали поли(гликолид-D,L-лактид) (ООО “МЕДИН-Н, Россия) стехиометрическое соотношение 30/70, молекулярная масса полимеров около 180 кДа. Навески полимера массой 2 г растворяли в 200 мл хлороформа при температуре 80°С. Полученные растворы, не меняя температуры в течение 1 часа, перемешивали с помощью верхнеприводной мешалки до полного растворения. В полученный гомогенный раствор вводили лекарственный препарат (гепарин, стрептокиназу либо пуролазу) в количестве, необходимом для получения 1, 2 или 3 % растворов и разливали по стеклянным формам-поддонам. Сушка осуществлялась в течение 48 часов при температуре 37°С.

Исследование токсикологического воздействия полимерных систем доставки лекарственных препаратов проводили с помощью стандартных тест-систем in vitro. В качестве стандартных клеточных моделей использовали культуру клеток человеческой нейробластомы SH-SY5Y. Клетки выращивали в среде DMEM (Биолот, Россия) с добавлением 10% эмбриональной телячьей сыворотки (Gibco, США), 30 мкг/мл гентамицина, при 37°С и 5% углекислого газа в условиях CO_2–инкубатора (Binder, Германия). Фрагменты образцов материалов размером 20 х 20 мм помещали в чашки Петри диаметром 35 мм, по 1 образцу в одну чашку. Затем на поверхность образцов материалов производили посев клеток в концентрации 104 кл/см^2, в объеме 3 мл на чашку. Культивирование клеток на образцах проводили в течение 3 суток. Для определения количества живых и погибших клеток было проведено окрашивание клеток, растущих на поверхности образцов, флуоресцентными красителями Hoechst 33342 (Sigma, USA) – 2 мкг/мл и йодидом пропидия (Sigma, USA) – 2 мкг/мл.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении экспериментов и обсуждения полученных данных д.б.н. С.В. Гудкову и к.т.н. Баикину А.С.

Список литературы

1. Комарницкая М. И., Сажнов Д.Н. Оценка венозных тромбоэмболических осложнений у пациентов с имплантированными кава-фильтрами // КГМУ. 2017. №1. С. 6-10.

2. Sevostyanov M.A., Baikin A.S., Sergienko K.V., Shatova L.A., Kirsankin A.A., Baymler I.V., Shkirin A.V., Gudkov S.V. Biodegradable stent coatings on the basis of PLGA polymers of different molecular mass, sustaining a steady release of the thrombolityc enzyme streptokinase. // Reactive and Functional Polymers 2020; V.:150, 104550. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2020.104550

3. Шарафеев А.З., Глущенко Л.В. Современные подходы к имплантации кава-фильтров при угрозе тромбоэмболии легочных артерий // ГБОУ ДПО. 2016. Т.24. №2. С.177-183.

4. Baikin A.S., Sevostyanov M.A., Nasakina E.O., Sergienko K.V., Kaplan M.A., Konushkin S.V., Kolmakova A.A., Yakubov A.D., Kolmakov A.G. Investigation of the influence of the composition on mechanical properties of polylactide. // IOP conference series: Materials science and engineering; 2018. DOI: 10.1088/1757-899X/347/1/012026

5. Марчук М. С., Мутылина И. Н. Биосовместимые материалы, применяемые для изготовления стентов (обзор) // Вологдинские чтения, 2010. С. 67-69

6. Baikin A.S., Kolmakov A.G., Shatova L.A., Nasakina E.O., Sharapov M.G., Baymler I.V., Gudkov S.V., Sevostyanov M.A.. Polylactide-based stent coatings: Biodegradable polymeric coatings capable of maintaining sustained release of the thrombolytic enzyme prourokinase. // Mater 2019;12(24). DOI: 10.3390/ma1224107

7. Рыбакова У. С., Ивасев С. С., Раводина Д. В. Технологии создания биосовместимых покрытий на импланты// Решетневские чтения, 2016. С. 341-324.
8. Sergienko K.V., Sevost'yanov M.A., Konushkin S.V., Nasakina E.O., Baikin A.S., Shatova L.V., Kolmakov A.G. Investigation of static properties of medical alloys Ti-(20-30)Nb-(10-13)Ta-5Zr. // IOP conference series: Materials science and engineering; 2018. DOI: 10.1088/1757-899X/347/1/012049

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ В РАСТВОРАХ ТРИАЛКОКСИСИЛАНОВ И ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ ДЛЯ ИХ ЗАЩИТЫ ОТ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ

Семилетов А.М.
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Лаборатория физико-химических основ ингибирования коррозии металлов ИФХЭ РАН,
119071, Россия, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4
e-mail: semal1990@mail.ru

При длительном хранении и транспортировке полуфабрикатов и изделий из алюминиевых сплавов следует использовать средства временной защиты. Эффективным и технологически простым способом защиты металлических изделий является создание на их поверхности сверхтонких защитных пленок. Коррозионную устойчивость различных металлов можно повысить гидрофобными (ГФ) и супергидрофобными (СГФ) покрытиями. Явление супергидрофобности, известное как «эффект лотоса», широко распространено в живой природе на растительных поверхностях. Этот эффект заключается в том, что при контакте с СГФ поверхностью капля воды принимает шарообразную форму, и при небольшом наклоне поверхности капля воды скатывается, захватывая при движении загрязнения.

Получение СГФ покрытий важно для практического применения, поскольку позволяет создавать защитные покрытия с антикоррозионными и антиобледенительными свойствами. Как правило, получение СГФ поверхностей включает две стадии: формирование поверхности с микроструктурной шероховатостью, а затем модифицирование этой поверхности с использованием гидрофобизирующих агентов, содержащих длинные алкильные и часто перфторированные цепи. Простым способом достижения ГФ и СГФ состояния на металлах является применение этанольных растворов стеариновой кислоты (СК), наличие длинного алкильного радикала в молекуле СК предполагает её высокую гидрофобность.

В настоящей работе предложен простой и доступный способ получения СГФ покрытий на поверхности алюминиевых сплавов с использованием стеариновой кислоты и триалкоксисиланов. Установлена способность винилтриметоксисилана и октилтриметоксисилана стабилизировать ГФ состояние поверхности сплавов алюминия. Показана принципиальная возможность его защиты от атмосферной коррозии модифицированием его поверхности СГФ покрытиями. Коррозионные испытания в условиях солевого тумана показали, что СГФ пленки обладают высокой защитной способностью, а время до появления первого коррозионного поражения $\tau_{кор}$ на алюминии возрастает с 2 до 80 ч.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.х.н., проф. Ю.И. Кузнецову.

ИССЛЕДОВАНИЕ КЕРАМИКОПОДОБНЫХ ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧАЕМЫХ МИКРОДУГОВЫМ ОКСИДИРОВАНИЕМ НА КОМПОЗИТАХ Al-Zr-Cr

Сивцова Г.В.[1,2]
[1]Россия, ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша»,
[2]Россия, МАИ, galinasivtsova01@gmail.com

Порошковые алюминиевые композиты являются перспективным конструкционным материалами для ракетно-космической техники благодаря малому весу, высокой удельной прочности. Однако при высоких температурах алюминиевые сплавы теряют термическую стабильность, происходит рост зерна, рост первичных кристаллов, рост и превращения примесей, рост интерметаллидных грубых фаз и сфероидизация [1]. Легирование Zr, Cr, Co, Ti, Cu повышает функциональные свойства порошковых алюмоматричных композитов. Для улучшения механических свойств спеченного материала перспективным является формирование керамикоподобного покрытия методом микродугового оксидирования [2].

В данной работе была исследована структура керамикоподобных оксидных покрытий, получаемых микродуговым оксидированием на композитах Al-Zr-Cr.

Композиты системы Al-Zr-Cr формировали методом искрового плазменного спекания в вакууме. Порошки алюминия, циркония и хрома смешивали в планетарной мельнице в течение 30 минут в среде аргона. На полученных композитах Al-0,3%Zr-(0,25; 0,5; 1%)Cr формировали МДО-покрытия в анодно-катодном режиме при соотношении токов 1:1 и суммарной плотности тока 12 А/дм^2. МДО-обработка проводилась в течение 40 минут в водном растворе гидроксида калия (2 г/л) и жидкого стекла натриевого (9 г/л).

Структуру покрытий исследовали на растровом электронном микроскопе (РЭМ) Quanta 600. Толщины покрытий оценивали с помощью вихретокового толщиномера.

Поверхность покрытий состоит из крупных (до 100 мкм) и небольших (до 30 мкм) кратеров с порами в центе, а также мелкой глобулярной структуры. В областях крупных кратеров присутствуют микротрещины, не образующие сеть. Наличие кратеров обусловлено функционированием микроразрядов в процессе МДО-обработки. Из рисунка 1 видно, что область глобулярной структуры возрастает для покрытия с содержанием 1% хрома в композите. Размер глобул составляет 5-20 мкм, глобулы содержат большое количество пор суб- и микронного размера.

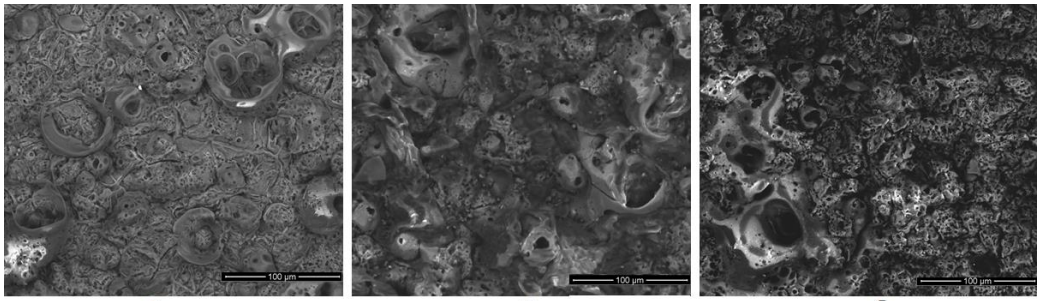


Рис. 1 - микроструктура поверхности МДО-покрытий композитов AlCrZr с различным содержанием хрома (0,25, 0,5, 1 %).

Полученные покрытия характеризовались однородной структурой и толщиной, которая составляла ~ 95, 105 и 105 мкм для композитов с содержанием хрома (0,25, 0,5, 1 %), соответственно. При исследовании поперечной структуры было выявлено, что покрытия состоят из двух основных слоев (рисунок 2) и тонкого барьерного слоя (4) на границе с основой (1). Средний основной слой покрытия (2) достигает 70-80 мкм в толщину и имеет поликристаллическую структуру. Для наружного основного слоя покрытия (3) характерная аморфная структура с большим количеством пор и повышенным содержанием компонентов из электролита. Толщина слоя неоднородна и варьируется от 10 до 30 мкм.

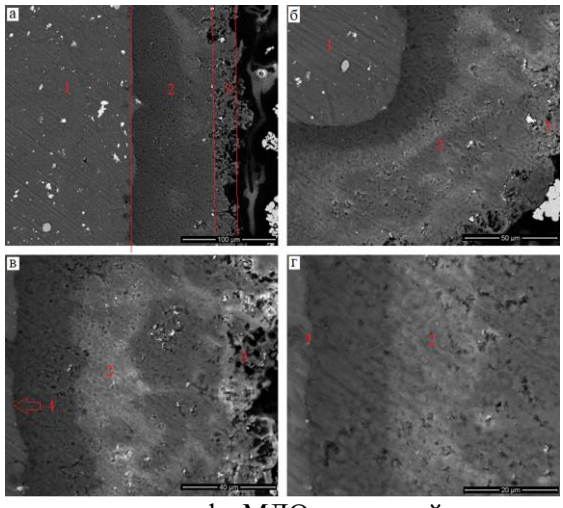


Рис. 2 – структура на поперечном шлифе МДО-покрытий композита AlCrZr: 1 – сплав, 2-основной слой МДО-покрытия, 3 – верхний слой, 4 – барьерный слой.

Выражение благодарности. Автор выражает благодарность за помощь в выполнении работы и консультации к.т.н. Савушкиной С.В., к.т.н. Агурееву Л.Е. и Аникину К.А.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Президента МК-54.2019.8.

Список литературы:
1. Vojtech D., Michalcova A., Verner J. et al. Structure and properties of PM nano-crystalline Al-Cr based alloys//Materials Science Forum Vols 567-568 (2008) P. 197-200.
2. Савушкина С. В., Агуреев Л.Е., Ашмарин А.А., Иванов Б.С., Эпельфельд А.В., Виноградов А.В. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2017. – № 12. С. 34–39.

АНТИФРИКЦИОННЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЕВЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ СПЛАВОВ

Сударчикова М.А.

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

Алюминий и его сплавы в настоящее время активно используется во всех видах транспорта: от велосипедов до космических ракет. С его помощью человечество способно увеличивать скорость передвижения, повышать энергоэффективность, увеличивать показатели энергосбережения и получать высокие значения эксплуатационных свойств. На сегодняшний день, на алюминий приходится до 80% общей массы современного самолета, до 90% веса космических летательных аппаратов, а к 2025 году среднее содержание алюминия в одном автомобиле достигнет 250 кг [1,2]. Помимо замены стальных корпусных деталей на алюминиевые, ученые и инженеры со всего мира ведут активные разработки в части узлов и деталей, в т.ч. подвергающиеся во время работы трению.

Так, для замещения дорогостоящих антифрикционных бронз и других сплавов на основе тяжелых и дорогих меди, олова проводятся разработки алюминиевых сплавов системы Al–Si–Cu–Sn–Pb–Bi, а также спекаемой марки сплава ПА-4 и сплав А020-1 [3-7]. Легирование алюминия оловом, медью, свинцом и редкоземельными металлами не позволяет достичь высоких прочностных характеристик, особой экономической выгодой и минимальной плотности. Модификация поверхности чередующимися слоями нитрида титана и титана позволит использовать прочные алюминиевые сплавы в качестве основы, что увеличит не только несущую способность деталей и узлов, а также их ресурс, износостойкость и коррозионную стойкость. Анализ зарубежных и отечественных работ показал, что существует положительный опыт получения подобного вида композиционных материалов методами CVD и PVD технологий [8-14]. В работе [11] было нанесено антифрикционное многослойное покрытие TiC / TiCN / TiN методом CVD, коэффициент трения которого сначала уменьшается с 0,39 до 0,08, а затем увеличивается с 0,08 до 0,23 с повышением температуры. А в работе [8] коэффициент трения поверхностного слоя варьируется от 0,12 до 1,0. Прочность сцепления показывает когезионного разрушения, указывающее, что во всех образцах адгезия покрытия к подложке была высокой. Устойчивость к коррозии двухслойных покрытий Ti / TiN коррелировали как с уплотнением пленки Ti / TiN, так и с образованием соединений O-Ti-O.

В данной работе был проведен обзор современных методов получения композиционных материалов на основе алюминиевых сплавов антифрикционного назначения, а также представлен проект по разработке слоистого композиционного материала на основе конструкционного алюминиевого сплава Д16 со слоями из титана и нитрида титана методом магнетронного напыления на постоянном токе. Такой композит способен увеличить нагрузочную способность подшипника и повысить износостойкость по сравнению с подшипниковыми материалами из алюминиевого сплава А020-1 или бронзового сплава БрС30.

Композиционных материал, изготовленный по разрабатываемой технологии, должен обладать малым удельный вес, износостойкость, повышенная нагрузочная способность, обусловленная прочностными свойствами материала основы, экологичность производства (отсутствие тяжелый металлов) и повышенные рабочие температуры. Такие преимущества позволяют использовать разрабатываемый композиционный материал в двигателях летательных аппаратов, газовых и посадочных устройствах самолета.

Список литературы:
1. Ернавина Д.А., Чернавин Е.А., Фаллер А.В., Зданович М.Ю. Мировой рынок алюминия: тенденции развития, перспективы и ключевые проблемы //Молодой ученый. – 2018. – №. 17. – С. 206-210.

2. Токарев В.О. Основные мировые тренды на рынке алюминия и их влияние на экономику России //Сборник трудов XXII Всероссийского экономического форума молодых ученых и студентов «Конкурентоспособность территории» (Екатеринбург, 22-26 апреля 2019 г.). – Екатеринбург: Уральский государственный экономический университет.
3. Yakovleva A. O., Belov N. A., Bazlova T. A. & Shkalei I. V. Effect of Low-Melting Metals (Pb, Bi, Cd, In) on the Structure, Phase Composition, and Properties of Casting Al–5% Si–4% Cu Alloy //Physics of Metals and Metallography. – 2018. – Vol. 119. – P. 35–43.
4. Щербакова О.О., Муравьева Т.И., Загорский Д.Л. Исследование антифрикционных алюминиевых сплавов, содержащих железо, до и после трибологических испытаний //Письма о материалах. – 2018. – Т. 8. – №. 2. – С. 123-128.
5. Луц А.Р., Закамов Д.В. Применение алюмоматричных композиционных материалов, дисперсно армированных керамическими частицами, для изделий триботехнического назначения //Современные материалы, техника и технологии, 2019, №5 (26), с. 82-85.
6. Столярова О.О., Муравьева Т.И., Загорский Д.Л., Белов Н.А. Микроскопия в исследовании поверхности антифрикционных многокомпонентных алюминиевых сплавов//Физическая мезомеханика. – 2016. – Т. 19. – №. 5. – С. 105-114.
7. Щербакова О.О., Муравьева Т.И., Загорский Д., Мезрин А.М., Сачек Б.Я. Комплексное исследование поверхностных слоев и трибологических свойств антифрикционных сплавов системы Al-Si-Cu-SN + Fe //Физическая мезомеханика. – 2018. – Т. 21. – №.4. – С.97-106.
8. Domínguez-Crespo M.A., Torres-Huerta A.M., Rodríguez E., González-Hernández A., Brachetti-Sibaja S.B., Dorantes-Rosales H.J., López-Oyama A.B. Effect of deposition parameters on structural, mechanical and electrochemical properties in Ti/TiN thin films on AISI 316L substrates produced by r. f. magnetron sputtering //Journal of Alloys and Compounds. – 2018. – Vol. 746. – P. 688-698.
9. Ghasemi S., Shanaghi A., Chu P.K. Nano mechanical and wear properties of multi-layer Ti/TiN coatings deposited on Al 7075 by high-vacuum magnetron sputtering //Thin Solid Films. – 2017. – Vol. 638. – P. 96-104.
10.Kolubaev A.V., Byeli A.V., Buyanovskii I.A., Kolubaev E.A., Kukareko V.A., Sizova O.V., Khrushchov M.M. Structure deformation, and fracture of hard coatings during sliding friction//Russian Physics Journal. – V. 62. – P. 1363–1397(2019)
11.Wang S.-L., Jiang N. Tribological performance and behaviour of CVD TiC/TiCN/TiN multilayer coating at elevated temperature //Surface Engineering, 2020. DOI: 10.1080/02670844.2020.1807813
12.Andrejeva D.Technological features of the development nanostructured antifriction coatings based on Ti-Cu //AIP Conference Proceedings 2077, 020002, 2019. DOI:10.1063/1.5091863.
13.Kyzioła K., Kopera K., Kaczmarek Ł., Grzesika Z. Plasmochemical modification of aluminum-zinc alloys using NH3-Ar atmosphere with anti-wear coatings deposition //Materials Chemistry and Physics. – 2017. – Vol. 189. – P.198-206.
14.Насакина Е.О., Баикин А.С., Сергиенко К.В., Севостьянов М.А., Колмаков А.Г., Гончаренко Б.А., Заболотный В.Т., Фадеев Р.С., Фадеева И.С., Гудков С.В., Солнцев К.А. Биосовместимость наноструктурного нитинола с поверхностными композиционными слоями из титана или тантала, сформированными методом магнетронного напыления //Доклады Академии наук. – 2015. – Т. 461. – №. 1. – С. 49.

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА

Тимошина Ю.А.

Российская Федерация, ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», ybuki@mail.ru

Для функционализации волокнистых материалов в настоящее время используются различные методы модификации их поверхности. Препараты на основе наночастиц серебра получили широкое применение для получения текстиля с антибактериальными свойствами, который нашел свое применение, прежде всего, для производства перевязочных средств, одноразовой медицинской и хирургической одежды и белья. Однако для эффективного нанесения функциональных модификаторов важным остается выбор метода, позволяющий не только эффективно нанести препарат, но и закрепить его в поверхностном слое материала.

Одним из ресурсоэффективных подходов в модификации текстильных материалов является плазменная обработка высокочастотным (ВЧ) разрядом пониженного давления. Для установления

закономерностей влияния ВЧ плазмы пониженного давления на свойства полипропиленовых текстильных материалов варьировали мощность разряда Wp = 0.4–2.2 кВт; время обработки τ = 60–600 с; давление в рабочей камере P =10–30 Па; расход плазмообразующего газа воздуха и смеси газов аргона и пропан-бутана G = 0.01–0.04 г/с.

В результате ВЧ плазменной обработки текстильных материалов в оптимальном режиме происходит уменьшение значения краевого угла смачивания на 55% по сравнению с контрольным образцом. Повышение смачиваемости поверхности позволяет произвести эффективную пропитку материала антибактериальным препаратом на основе наночастиц серебра. После нанесения антибактериального препарата повторная ВЧ плазменная обработка образцов приводит к закреплению наночастиц серебра в поверхностном слое материалов.

Результаты оценки антибактериальной активности на модельных тест-культурах Bacillus subtilis, Ps. Aeruginosa, S. Aureus, Candida albicans и Escherichia coli позволяют утверждать, что полученные материалы обладают антибактериальными свойствами (табл. 1).

Табл. 1. – Антибактериальная активность материалов до и после их модификации наночастицами серебра с применением ВЧ плазменной обработки

Тест-культура	Зона задержки роста микроорганизмов, мм	
	контрольный образец	модифицированный образец
Bacillus subtilis	0	3
Ps. aeruginosa	0	2
S. aureus	0	2
Candida albicans	0	3
Escherichia coli	0	4

Список литературы:

1. Timoshina Y.A. Modification of Textile Materials with Nanoparticles Using Low-Pressure High-Frequency Plasma / Y.A. Timoshina, A.V. Trofimov, I.S. Miftakhov, E.F. Voznesensky // Nanotechnologies in Russia. – 2018. – V. 13. – P. 561–564.

2. Timoshina Y.A. Modification of surface of textile materials with silver nanoparticles in the radio-frequency induction plasma discharge of low pressure / Y.A. Timoshina, E.F. Voznesensky, E.S. Tskhay, V.A. Sysoev, I.V. Krasina, G.N. Kulevtsov // Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – V. 1328. – P. 012083.

MODIFICATION OF NIOBIUM-OXIDE NANOWIRE ARRAYS FOR PHOTOVOLTAIC CELLS

U. Turavets

Republic of Belarus, Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics (BSUIR), websulya@gmail.com

Niobium-oxide nanowire arrays (NONA) are highly promising for the creation of photovoltaic elements. The work [1, 2] shows the creation of a solar-driven photo-electrochemical water splitting based on tantalum-oxide nanocolumn arrays, which are dielectrics [3]. NONA are much better suited for the use in photovoltaic, as they exhibit semiconductor properties without nitriding and are capable of similar structuring as tantalum-oxide nanocolumns. It was shown in the work [4] that such NONA have an electronic type of conductivity, which means that to create a photovoltaic element on their basis, they need to be modified with hole-transport-materials (HTM). Such material may be, for example, ZnO with hole-conduction, PbO and chalcogenides are advanced materials for creating photovoltaic cells. However, the most promising today for the creation of the photovoltaic element are perovskites.

In this work, NONAs of a given morphology were formed and a technique for their modification with perovskites was proposed.

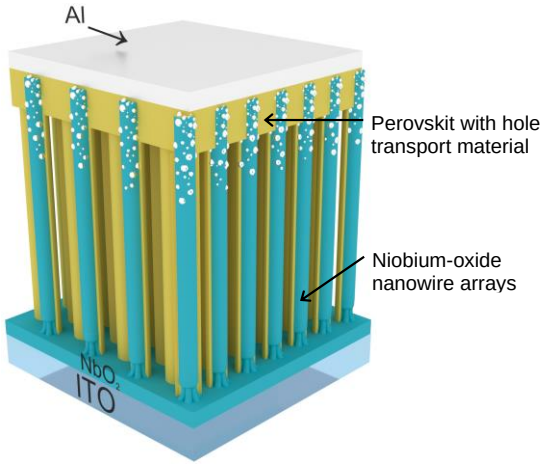


Fig. 1. Modified niobium-oxide nanowire arrays

NONAs for modification formed from bilayer Al/Nb (1500/200 nm) systems by magnetron sputter-deposited on 76,2 mm Si wafer. Substrates were cut into pieces with 6 cm^2 area and anodized in specially designed cylindrical two electrode cell made of polytetrafluoroethylene to take account of photovoltaic analysis design features and exception meniscus effect in the anodizing process. A Keysight N5751A programmable power supply controlled by LabVIEW software via PC and a general-purpose interface bus cable was used as the anodizing unit. The NONAs were formed by anodizing the Al/Nb pieces on Si wafer in 0.2 $mol \cdot dm^{-3}$ oxalic acid aqueous solution at 53 V and re-anodized in the mixed solution of 0.5 $mol \cdot dm^{-3}$ boric acid and 0.05 $mol \cdot dm^{-3}$ sodium tetraborate in potentiodynamic mode at increase of potential until 200 V.

Modification of NONA as shown in Figure 1 was carried out by chemical precipitation of perovskite layer and HTM. It is known that the perovskites have a high conductivity of about 10^3 Ohm·cm, which requires a thick layer HTM. This layer was created by deposition of nickel and cobalt monoxides by thermal decomposition of the nitrates. A modified NONA will ensure efficiency greatly exceeding perovskites planar sandwich photovoltaic thin film due to their developed surface and concentration of solar radiation on the perovskite active layer.

The author is grateful to her scientific advisor A. Pligovka, Ph.D. of Research and Development Laboratory 4.10 “Nanotechnologies”, BSUIR, for ideological inspiration and assistance in organizing research.

This work was supported by a student grant 2020 of the Ministry of Education of the Republic of Belarus.

References:

1. Li Y., Zhang L., Torres-Pardo A. et al. Cobalt phosphate-modified barium-doped tantalum nitride nanorod photoanode with 1.5% solar energy conversion efficiency // Nature Communications. – 2013. – V. 4. – p. 2566.
2. Li Y., Takata T. et al. Vertically Aligned Ta_3N_5 Nanorod Arrays for Solar-Driven Photoelectrochemical Water Splitting // Advanced Materials. – 2013. –V. 25. – p. 125-131.
3. Pligovka A., Luferov A., Nosik R., Mozalev A. Dielectric characteristics of thin film capacitors based on anodized Al/Ta layers. // Proc. Int. Crimean Conf. Microw. Telecommun. Technol. (CriMiCo) – 2010. – p. 880-881.
4. Pligovka A., Lazavenka A., Gorokh G. Anodic niobia column-like 3-D nanostructures for semiconductor devices // IEEE Transaction on Nanotechnology. – 2019. – V. 18 (125). – p. 790–797.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СОЛЬВОТЕРМАЛЬНОГО СИНТЕЗА НА МОРФОЛОГИЮ И СОСТАВ КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК Cu-TiO_2

Тхант Зин Пью

Россия, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, 55tzphyo@gmail.com

Эффективность фотокатализа зависит не только от морфологии применяемых фотокатализаторов, но и от его способности под действием света создавать пары электрон-дырка. Диоксид титана со структурой анатаза, проявляющей наибольшую фотокаталитическую активность, имеет ширину запрещенной зоны около 3,2 эВ, что ограничивает область его собственного поглощения. Основным направлением расширения спектральной чувствительности

диоксида титана, без ухудшения его ФКА, является допирование – введение примесей катионного, анионного или смешанного типа. Выбор природы легирующей добавки во многом определяется прикладным назначением катализатора. Для улучшения активности диоксида титана в гетерогенных фотокаталитических системах Фентона наиболее эффективными добавками являются атомы переходных металлов, соединения которых проявляют высокую активность в процессах типа Фентона. При этом создаваемые катализаторы должны обладать высокой устойчивостью к вымыванию активной фазы. В связи с этим, актуальным направлением является создание фотокатализаторов нового поколения путем уменьшения значения ширины запрещенной зоны диоксида титана за счет введения добавок переходных металлов.

Настоящая работа посвящена исследованию влияния условий сольвотермального процесса допирования медью на морфологию высокоупорядоченных нанотрубчатых пленок TiO_2, получаемых анодированием титана.

Высокоупорядоченные пленки из массивов нанотрубок (НТ) TiO_2 были получены методом анодирования металлического титана марки ВТ1-00 (2×2×0,03 см) в потенциостатическом режиме при 60 В и постоянной температуре раствора анодирования 25°С. Допирование НТ TiO_2 медью (НТ Cu-TiO_2) проводили сольвотермальным методом в автоклаве[1].

Исследования морфологии пленок из легированных медью НТ TiO_2 осуществляли на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JSM-6510 LV («JEOL», Япония) и просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) LEO 912 AB Omega («Carl Zeiss», Германия). Содержание меди в образцах определяли на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) XSERIES 2 («Thermo Scientific», США).

С помощью СЭМ и ПЭМ проведено исследование влияние условий сольвотермального процесса допирования (природа прекурсора металла и растворителя, температура и продолжительность процесса) медью на морфологию НТ TiO_2. В качестве растворителя были изучены вода, этиленгликоль и глицерин. В случае применения воды установлено разрушение упорядоченной структуры НТ TiO_2 за счет образования крупных соединений меди внутри пористой структуры пленок. При использовании этиленгликоля и глицерина наблюдалось сохранение высокоупорядоченной матрицы из НТ TiO_2. В ходе исследования установлено, что природа прекурсора меди и растворителя не оказывают влияния на морфологию и состав пленок из НТ TiO_2. В качестве прекурсоров были исследованы сульфат, нитрат, ацетат, хлорид и ацетилацетонат меди II. Типичная микроструктура полученных образцов представлена на рис. 1.

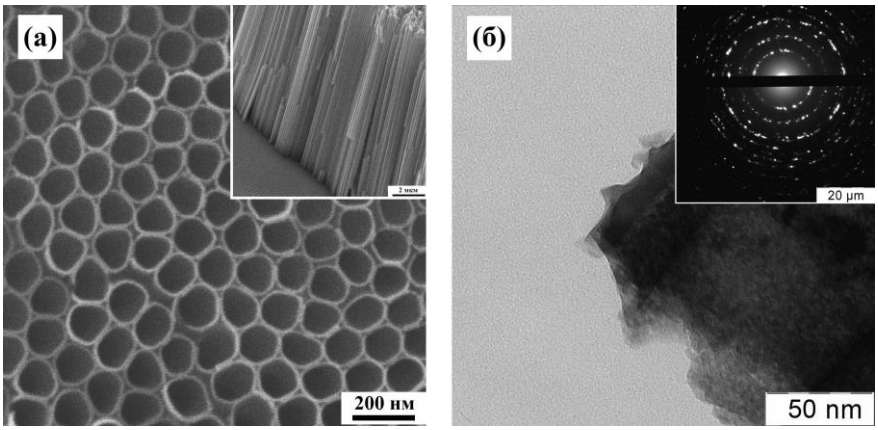


Рис. 1. – СЭМ-изображение участка поверхности пленки из НТ Cu- TiO_2 (а) и ПЭМ-изображение отдельной НТ Cu-TiO_2 (б)

С помощью ПЭМ (рис.1б) установлено, что допирование медью в сольвотермальных условиях приводит к изменению микроструктуры стенок НТ. В отличие от недопированных образцов в микроструктуре допированных образцов просматривается формирование зернистой структуры, что, вероятно, обусловлено наличием в кристаллической структуре НТ TiO_2 примесей металлов, приводящих к скоплению дислокаций и нарушению правильного расположения атомов в решетке и, соответственно, появлению явных границ между зернами. Электронографический анализ полученных образцов показал, что введение атомов меди в структуру НТ TiO_2 не приводит к изменению анатазной структуры исходных пленок.

С помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии было установлено, что в образцах, полученных в растворах на основе глицерина, происходит неравномерное распределение

меди по длине НТ TiO_2. Такой эффект обусловлен тем, что глицерин обладает большей плотностью, чем этиленгликоль, что осложняет массообмен внутри пористой структуры пленок и приводит к неравномерному допированию.

Установлено, что температура и продолжительность сольвотермального процесса допирования являются определяющими факторами количественного включения меди в структуру НТ TiO_2. Определены, зависимости содержания меди в образцах НТ TiO_2 от продолжительности сольвотермального процесса допирования при различных температурах. Результаты исследования представлены на рис.2.

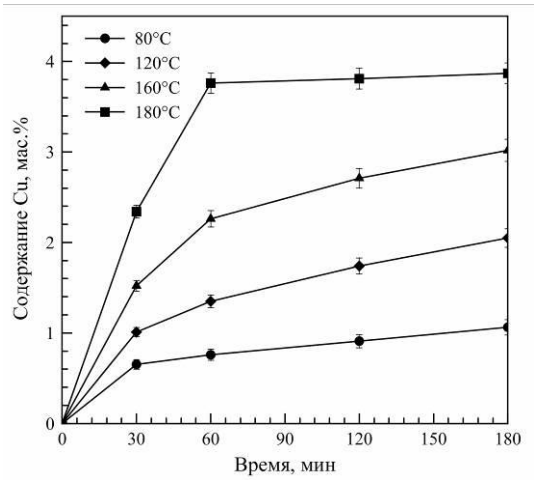


Рис. 2. – Зависимость содержания меди в образцах НТ Cu-TiO_2 от продолжительности сольвотермального процесса допирования при различных температурах

Установлено, что по мере увеличения температуры синтеза происходит рост скорости допирования НТ TiO_2 медью, при этом для всех исследованных значений температур (80, 120, 160 и 180°C) временные зависимости содержания переходного металла в образцах имеют одинаковый нелинейный характер. Таким образом, определены условия сольвотермального процесса допирования, позволяющие контролировать содержание меди в образцах НТ Cu-TiO_2 в пределах от 0 до 3,87±0,19%.

В представленной работе разработана методика синтеза металлооксидных пленок, позволяющая получать пространственно упорядоченные пленки из НТ TiO_2, допированных медью. В отличие от существующих подходов нанесения соединений меди на внутреннюю пористую поверхность пленок, созданный в настоящей работе подход позволяет осуществить введение атомов меди непосредственно в кристаллическую структуру НТ TiO_2 при сохранении всех геометрических параметров исходной высокоорганизованной структуры пленок.

Автор работы выражает благодарность своему научному руководителю Морозову А.Н. за помощь и ценные советы при подготовке данного материала.

Настоящая работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-00192 «Физико-химические основы формирования металлооксидных пленок с пространственно-упорядоченной наноструктурой для гетерогенных фотокаталитических систем фото-Фентона»).

Список литературы:

1. Морозов А.Н., Тхант Зин Пью, Васильев А.С. и др. Морфология и оптические свойства пространственно упорядоченных пленок диоксида титана, допированного медью и фтором // Стекло и керамика. 2020. №6. С. 36-41.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКА ОКСИДА ЦЕРИЯ CeO_2, ПРИГОДНОГО ДЛЯ СОЗДАНИЯ ПОКРЫТИЙ НА ЭНДОПРОТЕЗАХ ТАЗОБЕДРЕННОГО СУСТАВА

Мезенцев Д.О.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской Академии наук, e-mail: denis.mezentsev2016@ya.ru

В настоящее время можно с уверенностью сказать, что оксид церия является многофункциональным материалом, исходя из его практического применения в различных

областях промышленности. Материал широко используется в оптике, электронике и особенно для реализации сенсоров газа, влажности, температуры и радиационных дозиметров. В связи со схожестью кристаллической решетки с кремнием, возможно использование оксида церия для выращивания монокристаллических пленок, которые используются для производства МОП-транзисторов [1].

Перспективным является применение материала в биомедицинских целях. Исследовано, что использование оксида церия в сочетании с различными антиоксидантами может смягчить последствия травм спинного мозга. Введение CeO2 в сетчатку глаза крыс в существенной степени предотвращает гибель фоторецепторных клеток при последующем воздействии мощного светового излучения [2].

Наиболее простым методом получения оксидных порошков являются низкотемпературные методы осаждения в жидких средах. Предпочтение следует отнести к методам низкотемпературного химического осаждения насыщенных растворов солей с образованием твердых растворов осаждаемых соединений, последующим синтезом при высоких температурах и диспергировании для получения нанопорошка.

Целью работы была разработка технологии получения порошка оксида церия, пригодного для создания покрытий на эндопротезах тазобедренного сустава. Получение материала осуществляется методом обратного гетерофазного осаждения. В качестве исходных реактивов выступают навески нитратов церия, которые растворяются в дистиллированной воде. Раствор кипятят до насыщенного состояния. Температура распада насыщенного раствора будет определена методом дифференциального термического анализа. Полученный раствор распыляют в осадитель. В качестве осадителя выступает 10-ти кратный избыток аммиака.

Далее осадок помещают в воронку Бюхнера, промывают дистиллированной водой и ацетоном. Следующим этапом является фильтрация в течение 5 часов.

Синтез оксидов производится в печи с хромитлантановыми нагревателями и выдержкой в течение 2ч. Температура процесса будет определена экспериментальным путем. Термообработка проводится в корундовых тиглях.

В случае необходимости проведения помола используется планетарная мельница с тефлоновым барабаном объемом 120 см3 в среде спирта. Гомогенная суспензия, полученная после помола, высушивается в сушильном шкафу в фарфоровых чашках.

Предполагаемым результатом является получение наноразмерного порошка CeO_2.

Список литературы:

1. Н.В. Максимчук, А.Н. Шмырева, А.В. Борисов. Свойства и практическое применение нанокристаллических пленок оксида церия // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. 2010. № 5-6. С. 54-59.

2. В.К. Иванов, О.С. Полежаева, Ю.Д. Третьяков. Нанокристаллический диоксид церия: синтез, структурно-чувствительные свойства и перспективные области применения // Российский химический журнал. 2009. Т. LIII. №2. С 56-67.