

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ  
ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования

**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

---

# **ВЫСОКИЕ ТЕХНОЛОГИИ В СОВРЕМЕННОЙ НАУКЕ И ТЕХНИКЕ**

Сборник научных трудов  
II Всероссийской научно-технической конференции молодых  
ученых, аспирантов и студентов с международным участием  
«Высокие технологии в современной науке и технике»

ВТСНТ - 2013

**27–29 марта 2013 г.**

В двух томах

**Том 1**

Томск 2013

**УДК 001.895+62.001.5(063)**  
**ББК У9(2)0-551л0**  
**В932**

**Высокие технологии в современной науке и технике:** сборник научных трудов II Всероссийской научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Высокие технологии в современной науке и технике». В 2 т. Т. 1 / под ред. В.В. Лопатина, А.Н. Яковлева; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. – 362 с.

Сборник трудов конференции «Высокие технологии в современной науке и технике» охватывает широкий спектр научных проблем. Объединяющим звеном представленных материалов является направленность докладов участников на обсуждение современных достижений науки в области высоких технологий и их практической реализации. В текстах обсуждаются проблемы пучково-плазменных и электроразрядных технологий, особенностей создания и использования наноматериалов и материалов нового поколения, современные достижения в области оптики, лазерной техники, химии и технологии органических и неорганических биоматериалов, рассматриваются достижения машиностроения и особенности моделирование физических явлений.

Значительная часть представленных в сборнике материалов соответствует приоритетным направлениям развития науки, технологий и техники РФ и направлена на решение научных и производственных задач, связанных с физикой и химией обработки материалов, оптическими и плазменными технологиями, а также необходимостью развития машиностроения и создания новых материалов.

**УДК 001.895+62.001.5(063)**  
**ББК У9(2)0-551л0**

*Редакционная коллегия*

В.В. Лопатин, доктор физико-математических наук, профессор ТПУ;

А.Н. Яковлев, кандидат физико-математических наук, проректор-директор ИФВТ ТПУ.

© ФГБОУ ВПО НИ ТПУ, 2013  
© Обложка. Институт физики  
высоких технологий ТПУ, 2013  
**В932**

# Оглавление

## Секция 1. Пучково-плазменные и электроразрядные технологии.

### DEPOSITION OF THIN FILMS USING A SOURCE OF METAL VAPOR MIXED WITH FAST ARGON ATOMS

V.P. Bolbukov, A.S. Metel ..... 10

### ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИУСА ОКРУГЛЕНИЯ РЕЖУЩИХ КРОМОК ПРИ НАНЕСЕНИИ ПОКРЫТИЙ

Бабаев А.С., Куренбин Т.А. .... 14

### ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОТЕПЛОвого ТРИНГА В БУРЫХ УГЛЯХ И ГОРЮЧИХ СЛАНЦАХ

А.А. Бухаркин, С.М. Мартемьянов, И.А. Коряшов ..... 19

### ПЛАЗМЕННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ

О.Г. Волокитин, В.В. Шеховцов ..... 24

### ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОЙ ОБРАБОТКИ НА ЭВОЛЮЦИЮ ФАЗОВОГО СОСТАВА И ДЕФЕКТНОЙ СУБСТРУКТУРЫ РЕЛЬСОВОЙ СТАЛИ ПРИ УСТАЛОСТИ

В.А. Гришунин, В.Е. Громов, С.В. Коновалов, И.А. Комиссарова ..... 26

### ИССЛЕДОВАНИЕ ГЛУБИНЫ ПРОНИКНОВЕНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ ПУЧКА В ВОДЕ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ПАРАМЕТРОВ ВАКУУМНОГО ДИОДА УСКОРИТЕЛЯ «АСТРА – М» И СООБЩАЕМОЙ ЭНЕРГИИ

Д.Ю. Колоколов, А. В. Добижа ..... 28

### АКУСТИЧЕСКАЯ ДИАГНОСТИКА ДАВЛЕНИЯ В ОБЛАСТИ ПОГЛОЩЕНИЯ МОЩНЫХ ИОННЫХ ПУЧКОВ

М.С. Костень, В.В. Осипов, И.П. Хайлов ..... 32

### БЫСТРЫЕ ЕМКОСТНЫЕ НАКОПИТЕЛИ НА ОСНОВЕ ККС И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В ВЫСОКОВОЛЬТНОЙ ИМПУЛЬСНОЙ ТЕХНИКЕ

Лавринович И.В, Федущак В.Ф., Эрфорт А.А. .... 36

### ВЛИЯНИЕ СОСТАВА МЕДНЫХ СПЛАВОВ НА ФОРМИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО РЕЛЬЕФА ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ МОЩНОГО ИОННОГО ПУЧКА

В.С. Ковивчак, Т.В. Панова, К.А. Михайлов, Е.В. Князев. .... 40

### ВИЗУАЛЬНЫЕ НАБЛЮДЕНИЯ ЭМИССИОННОЙ АКТИВНОСТИ НА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОДАХ В НАНОСЕКУНДНОМ ДИАПАЗОНЕ ДЛИТЕЛЬНОСТЕЙ НАПРЯЖЕНИЯ.

С.А. Онищенко, Е.В. Нефедцев ..... 45

### АКУСТИЧЕСКАЯ ДИАГНОСТИКА МОЩНЫХ ИОННЫХ ПУЧКОВ

В.В. Осипов, М.С. Костень, Ю.И. Исакова ..... 50

### ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОВЗРЫВНОГО ЛЕГИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ КАРБИДОВОЛЬФРАМОВЫХ ТВЁРДЫХ СПЛАВОВ ТИТАНОМ

Т.Н. Осколкова, Е.А. Будовских, А.В. Ионина, В.Е. Громов. .... 55

### СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ НАГРЕВЕ ПРОВОДНИКА ИМПУЛЬСОМ ТОКА БОЛЬШОЙ МОЩНОСТИ.

М.И. Лернер, А.В. Первиков ..... 57

### ВЛИЯНИЕ ОБЪЕМНОГО НАНОСЕКУНДНОГО РАЗРЯДА В АТМОСФЕРАХ ВОЗДУХА, АРГОНА И АЗОТА АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УЗКОЗОННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ CDHGTE.

Д.В. Григорьев, А.С. Петерс ..... 59

### СТАБИЛЬНОСТЬ ПАРАМЕТРОВ ВАКУУМНОГО ЭЛЕКТРОННОГО ДИОДА С ПЛОСКИМИ КАТОДАМИ.

А.В. Полосков, В.С. Есипов ..... 61

### ИЗМЕНЕНИЕ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТЕПЛОЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ZR-Y-O ПРИ ПОВЕРХНОСТНОЙ ОБРАБОТКЕ МЕДНОЙ ПОДЛОЖКИ ИОНАМИ ZR<sup>+</sup>.

Сейтбаев Н.А., Нейфельд В.В., Сергеев О.В., Калашников М.П. .... 63

<b>МОДИФИКАЦИЯ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ СИЛУМИНА, ОБРАБОТАННОГО ВЫСОКОИНТЕНСИВНЫМ ИМПУЛЬСНЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ СУБМИЛЛИСЕКУНДНОЙ ДЛИТЕЛЬНОСТИ ВОЗДЕЙСТВИЯ</b> А.В. Ткаченко, Е.А. Петрикова, Ю.Ф. Иванов.....	68
<b>ВЛИЯНИЕ ЛОКАЛЬНОЙ ИМПУЛЬСНОЙ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ ИЗ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО ХРОМОВАНАДИЕВОГО ЧУГУНА</b> Толстокулаков А.М., Зиганшин А.И. ....	72
<b>ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ ИОННОГО ПУЧКА, ФОРМИРУЕМОГО ДИОДОМ С МАГНИТНОЙ САМОИЗОЛЯЦИЕЙ</b> Хайлов И.П., Исакова Ю.И. ....	76
<b>ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИМЕНИМОСТИ ДОЗИМЕТРА ФРИККЕ ПРИ ИЗМЕРЕНИИ ПОГЛОЩЕННОЙ ДОЗЫ ПОЛУЧЕННОЙ С ПОМОЩЬЮ ИМПУЛЬСНОГО ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА</b> Хуснулина А.Л., Колоколов Д.Ю., Кайканов М.И. ....	81
<b>КАЛИБРОВКА ДАТЧИКА ДАВЛЕНИЯ МАГНИТНЫМ ПОЛЕМ.</b> Н.А. Иванов, Д.В. Ларионов, Н. В. Войтенко .....	86
<b>ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОКИСЛЕНИЯ ФЕНОЛА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ИМПУЛЬСНОГО СИЛЬНОТОЧНОГО ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА</b> М.И. Кайканов, Л.Р. Меринова, С.В. Ротарь, Н.С. Ермоленко.....	89
<b>ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИМПУЛЬСНОГО КОРОННОГО РАЗРЯДА В ВОДОВОЗДУШНОМ ПОТОКЕ</b> С.А. Маринин, Г.Е. Осокин, Я.И. Корнев .....	93
<b>ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ИМПУЛЬСНОГО СИЛЬНОТОЧНОГО ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА</b> С.В. Ротарь, Н.С. Ермоленко, М.И. Кайканов.....	98

## **Секция 2. Технологии наноматериалов и материалов нового поколения.**

<b>ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА И БЕНТОНИТА</b> Е.С. Афанасьева, С.А. Слепцова .....	104
<b>КИНЕТИКА ДВИЖЕНИЯ АКТИВНЫХ БРОУНОВСКИХ НАНОЧАСТИЦ</b> О.В. Ющенко, А.Ю. Бадалян.....	106
<b>ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА ТИТАНА</b> И.В. Балабашук, Е.В. Просвиркина, Е.Н. Харченко .....	108
<b>ФОРМИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СЛОЕВ ТiN1 ВЫСОКОСКОРОСТНЫМ ГАЗОПЛАМЕННЫМ НАПЫЛЕНИЕМ</b> П.О. Русинов, Э.Ю. Балаев, Б.П. Полонец, Ж.М. Бледнова .....	111
<b>СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ОКСИДА ГРАФИТА И ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА</b> А.Г. Баннов, А.А. Тимофеева, В.В. Шинкарев, С.И. Юсин .....	116
<b>КЕРАМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩЕЙ ЛИТИЙ-МАРГАНЦЕВОЙ ШПИНЕЛИ</b> А.М. Бойчук, В.А. Цап, Т.Я. Бойчук, М.И. Гасюк .....	118
<b>СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОГО ТИТАНОВОГО СПЛАВА VT16</b> Д.Ю. Булышко, Г.П. Грабовецкая, О.Н. Лыкова .....	121
<b>ЭЛЕКТРОДИАЛИЗНОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ РАСТВОРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И ЭЛЕКТРОЛИТОВ</b> М.П. Бурчу, А.Д. Курач, А.Г. Липин .....	125

<b>ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ НА ТОЧНОСТЬ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФАЗОВОГО СОСТАВА КОМПОЗИЦИОННОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ</b>	
И.П.Васильев, Д.Н.Пантелеев.....	128
<b>ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ ПРИ ГОРЯЧЕМ ПРЕССОВАНИИ</b>	
А.П. Хрусталева, С.А. Ворожцов.....	132
<b>СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ AU И Ag МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ ОБЪЕМНЫХ МИШЕНЕЙ В ЖИДКОСТИ</b>	
Д.А. Гончарова, И.Н. Лапин.....	136
<b>ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРОВ ЧАСТИЦ КЕРАМИЧЕСКИХ НАНОПОРОШКОВ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ ДИФРАКЦИИ</b>	
А. Далбанбай, А.А. Леонов, И.А. Божко.....	139
<b>КАРБИД ВАНАДИЯ В Fe-Cr-V-Mo-C ПОКРЫТИИ, СФОРМИРОВАННОМ ПЛАЗМЕННО- ПОРОШКОВОЙ НАПЛАВКОЙ</b>	
А.С. Дегтерёв, И.В. Горелов, А.А. Зеленков.....	142
<b>НОВЫЕ ЭПОКСИДНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПРОВОДЯЩИМ ПОЛИМЕРОМ</b>	
Д.И. Донская, В.Г. Курбатов.....	147
<b>ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКОВ</b>	
Е.А. Дрофа.....	151
<b>ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКА КАРБИДА ХРОМА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГРАНУЛИРОВАННОГО НАНОВОЛОКНИСТОГО УГЛЕРОДА</b>	
Ю.Л. Крутский, К.Д. Дюкова.....	153
<b>НАНОЧАСТИЦЫ В ВКВС НА ОСНОВЕ БОКСИТА</b>	
Дякин П.В.....	156
<b>ЖАРСТОЙКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СИСТЕМ Ni - (Ti, Zr) – В</b>	
Дякина А.П.....	160
<b>СВЕРХЭЛАСТИЧНОСТЬ В СОСТАРЕННЫХ &lt;123&gt;-МОНОКРИСТАЛЛАХ ФЕРРОМАГНИТНОГО СПЛАВА CO<sub>35</sub>NI<sub>35</sub>AL<sub>30</sub></b>	
А.С. Ефтифеева, Е.Ю. Панченко, А.С. Канафьева.....	161
<b>ЭФФЕКТЫ ПАМЯТИ ФОРМЫ В СПЛАВАХ Ti,Ni(CO,Mo)</b>	
В.Р. Жезленков, А.А. Клопотов, А.Н. Моногенов.....	166
<b>ПОРИСТАЯ КЕРАМИКА ZrO<sub>2</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	
Жуков И.А., Буякова С.П., Кульков С.Н., Третьяков Д.А.....	169
<b>ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПЭНП И ЛПЭНП</b>	
И.Ю. Закурдаев, С.М. Лебедев.....	173
<b>ОКСИДНО-ГИДРОКСИДНЫЕ ФАЗЫ ПРИ СИНТАЗЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ Fe-Co: ИХ ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ СПОСОБНОСТЬ</b>	
Е. Н. Зюзюкина.....	178
<b>СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ И ЦИРКОНИЯ ИЗ ВОДНЫХ И ВОДНО-СПИРТОВЫХ РАСТВОРОВ С ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ</b>	
А.Э. Илела, А. Ф. Тайыбов, Г.В. Лямина.....	182
<b>СОЧЕТАНИЕ ВИНИЛГАЛОГЕНИДОВ С АКТИВИРОВАННЫМИ ОЛЕФИНАМИ, КАТАЛИЗИРУЕМОЕ СТАБИЛИЗИРОВАННЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ ПАЛЛАДИЯ</b>	
А.У. Ишбаева, Е.А. Филиппова, Р.Н. Шахмаев, В.В. Зорин.....	187
<b>СЕДИМЕНТАЦИОННАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ОКСИДНЫХ НАНОЧАСТИЦ НЕСФЕРИЧЕСКОЙ ФОРМЫ</b>	
Е.Е. Карепина, А.Ю. Годымчук.....	189
<b>ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ КРУЧЕНИЯ ПОД КВАЗИГИДРОСТАТИЧЕСКИМ ДАВЛЕНИЕМ НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ 06МБФ</b>	
В.С. Кошовкина, Г.Г. Майер, Е.Г. Астафурова.....	193
<b>ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕМЕНТОВ СТРУКТУРЫ В СВЕРХПРОВОДЯЩЕМ КАБЕЛЕ НА ОСНОВЕ СПЛАВА Nb-Ti</b>	
Г.В. Шляхова, С.А. Баранникова, Ю.А. Мальцев.....	196

<b>ТЕХНОЛОГИЯ И СВОЙСТВА ТОЛСТОПЛЁНОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНА</b>	
С.В. Мелентьев, О.Г. Волокитин, Т.Д. Малиновская .....	201
<b>ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА ПРИ ДОБАВЛЕНИИ ПОЛИПРОПИЛЕНА</b>	
Нгуен Суан Тьук, С.В. Панин.....	205
<b>ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАТОРОВ НА СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ</b>	
Нгуен Суан Тьук, С.В. Панин.....	209
<b>КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА И КАОЛИНИТА, ОБРАБОТАННОГО ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМ ВЕЩЕСТВОМ</b>	
Л.А. Никифоров, Р.В. Борисова .....	214
<b>СТРУКТУРА И ИЗНОСОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ СИСТЕМЫ TiC-МО, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОВЗРЫВНЫМ НАПЫЛЕНИЕМ</b>	
Д.А. Романов, О.В. Олесюк, Е.А. Будовских, В.Е. Громов .....	216
<b>ТЕХНОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫХ МИКРОВОЛОКОН НАНОЧАСТИЦАМИ ДИОКСИДА ТИТАНА</b>	
В.Р. Артюшин, А.С. Рухов, Т.Д. Малиновская .....	219
<b>ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО СОСТАВА ПОКРЫТИЙ Si-AL-N, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ МАГНЕТРОННОМ РАСПЫЛЕНИИ МИШЕНЕЙ С РАЗНЫМ СООТНОШЕНИЕМ AL:SI.</b>	
Сергеев В.П., Нейфельд В.В., Калашников М.П., Рыбалко Е.В. ....	221
<b>ТРЕХФАЗНЫЕ ОБЛАСТИ СИСТЕМ MO-ZR-V И TI-IR-RU СО СМЕНОЙ ТИПА РЕАКЦИИ</b>	
А.А. Сахарова, В.И. Луцык, В.П. Воробьева, С.Я. Шодорова.....	225
<b>ОСОБЕННОСТИ УСТАЛОСТНОГО РАЗРУШЕНИЯ ЛЕГКИХ СПЛАВОВ С НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫМИ ПОВЕРХНОСТНЫМИ СЛОЯМИ</b>	
Н.В. Скрипняк, А.М. Жармухамбетова, В.В. Скрипняк, И.К. Ваганова .....	229
<b>ВЛИЯНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ НА ЦИКЛИЧЕСКУЮ ДОЛГОВЕЧНОСТЬ МАГНИЕВОГО СПЛАВА</b>	
Н.В. Скрипняк, А.М. Жармухамбетова, В.В. Скрипняк .....	233
<b>ВЛИЯНИЕ СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ И НАНОШПИНЕЛИ МАГНИЯ НА СВОЙСТВА ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА.</b>	
С.А. Слепцова, Ю.В. Кириллина.....	236
<b>АНАЛИЗ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ В НАНОВОЛОКНЕ CUAU I ПРИ ОДНООСНОЙ ДЕФОРМАЦИИ</b>	
А.А. Сосков, А.В. Яшин, М.Д. Старостенков, В.И. Мясникова .....	240
<b>СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ ДИОКСИДА ТИТАНА</b>	
А.Ю. Степанов, Ю.Н. Дудникова, К.А. Бодак, Л.В. Сотникова .....	242
<b>ПРИМЕНЕНИЕ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗНОСОСТОЙКИХ ГАЗОТЕРМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ИЗ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ</b>	
Н.Ф.Стручков .....	247
<b>ФОРМИРОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМ VI – VIN</b>	
<sup>1</sup> В.Э. Суровая, Л.Н. Бугерко, Э.П. Суровой .....	250
<b>ОБРАЗОВАНИЕ ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ В НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНКАХ ОКСИДА МОЛИБДЕНА (VI) ПОД ДЕЙСТВИЕМ СВЕТА</b>	
<sup>1</sup> В.Э. Суровая, Л.Н. Бугерко, Э.П. Суровой, Н.В. Борисова .....	254
<b>МОДИФИКАЦИЯ ФАЗОВОГО СОСТАВА И ДЕФЕКТНОЙ СУБСТРУКТУРЫ НАНОПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ МОЩНЫМ УЛЬТРАЗВУКОВЫМ ВОЗДЕЙСТВИЕМ</b>	
О.С. Толкачев, С.Ю. Филимонов, А.А. Качаев, Ю.Ф. Иванов .....	259
<b>ВЫБОР РЕЖИМОВ ОБРАБОТКИ С ЦЕЛЬЮ УЛУЧШЕНИЯ СЛУЖЕБНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК СПЛАВА PWA 1480 ПУТЕМ ИЗМЕНЕНИЯ МИСФИТА</b>	
С.Н. Федосеев, Д.В. Лычагин, Е.А. Алферова, Г. Герштейн .....	264
<b>НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФТОРИДНОЙ ОБРАБОТКИ СЛЮД</b>	
Ш.А. Хабибулин, В.М. Погребенков. ....	268

<b>СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ</b>	
А.П. Хрусталеv, С.А. Ворожцов.....	271
<b>СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ РОСТА ВЧ-МАГНЕТРОННЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩЕГО ГИДРОКСИАПАТИТА</b>	
Р.А. Сурменев, А.А. Шаронова, Иванова А.А., Сурменева М.А.....	274
<b>КОРРЕКЦИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИ РАССЧИТАННЫХ Т-Х-У ДИАГРАММ IN-SN-ZN И AG-BI-SN</b>	
А.П. Тюрюханова, В.И. Луцык, В.П. Воробьева, С.Я. Шодорова.....	278
<b>О РАСТВОРЕНИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И ОКСИДНЫХ НАНОЧАСТИЦ В СИНТЕТИЧЕСКОЙ ЛЕГОЧНОЙ ЖИДКОСТИ</b>	
Е.Н. Юнда, А.Ю. Годымчук, М.А. Умрихина.....	281
<b>ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МИКРОДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ СТРОИТЕЛЬНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ.</b>	
И.Ю. Юрьев, М.Л. Тогидний.....	285
<b>ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПЛАСТИЧЕСКОГО ТЕЧЕНИЯ С УЧЕТОМ КОНЦЕНТРАЦИИ ВАКАНСИЙ</b>	
О.В. Ющенко, Д.С. Трощкая.....	287
<b>BIOMATERIALS: APPLICATION OF METALS IN MEDICINE</b>	
F.R. Zaripova .....	290
<b>ЭФФЕКТ ПАМЯТИ ФОРМЫ В СОСТАРЕННЫХ ПОД НАГРУЗКОЙ МОНОКРИСТАЛЛАХ <math>CO_{35}NI_{35}AL_{30}</math>, ОРИЕНТИРОВАННЫХ [011]- НАПРАВЛЕНИЯ</b>	
А. С. Канафьева, Е. Ю. Панченко .....	294
<b>РЕСТАВРАЦИЯ МЕДИ И ЕЕ СПЛАВОВ ПОЛИМЕРНЫМ ГЕЛЬ-ЭЛЕКТРОЛИТОМ</b>	
Е.Т. Ким, Е.В. Абдульменова.....	297
<b>RADIO-FREQUENCY MAGNETRON CALCIUM-PHOSPHATE COATINGS AS A MATERIAL FOR MEDICAL APPLICATION</b>	
А.А. Ivanova, E.V. Ostapenko.....	301
<b>МИКРОСТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПЛЕНОК CO, ФОРМИРУЕМЫХ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ</b>	
Хайруллин Р.Р., Доровских С. И. ....	303

### Секция 3. Оптические технологии.

<b>СТРУКТУРНАЯ СХЕМА НЕЛИНЕЙНОГО ДЕМОДУЛЯТОРА СИСТЕМ ОПТИЧЕСКОЙ СВЯЗИ</b>	
К. А. Батенков.....	310
<b>ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗМЕРНОГО ЭФФЕКТА В СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ ВОЛЬФРАМАТА ЦИНКА</b>	
Валиев Д.Т. ....	313
<b>РАСЧЕТ ФОКОНА С МАКСИМАЛЬНОЙ ФОКУСИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТЬЮ ДЛЯ ПУЧКОВ С БОЛЬШОЙ УГЛОВОЙ РАСХОДИМОСТЬЮ</b>	
Вуец Т. Р., Овчинников В. А. ....	316
<b>ИЗУЧЕНИЕ СПЕКТРАЛЬНО-КИНЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В ОБРАЗЦАХ КРИСТАЛЛОВ ИОДИДА ЦЕЗИЯ СОДЕРЖАНИЕМ ЕВРОПИЯ 0,0019 МАСС%</b>	
К.В. Дыкин.....	320
<b>ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКОГО ПРОБОЯ В ТЭНА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ВОЗДЕЙСТВИИ ИМПУЛЬСОМ ПЕРВОЙ И ВТОРОЙ ГАРМОНИКИ НЕОДИМОВОГО ЛАЗЕРА</b>	
Г.Б. Жанкарарашев.....	325
<b>РЕШЕНИЕ ПРОБЛЕМЫ ВЕТРОВОГО НЕДОУЧЕТА С ПОМОЩЬЮ ОПТИЧЕСКОГО ОСАДКОМЕРА</b>	
А.А. Кобзев, А.Е. Тельминов, В.В. Кальчихин.....	328

<b>PHOTOLUMINESCENCE AND CATHODOLUMINESCENCE OF LED HETEROSTRUCTURES UNDER HIGH CURRENT ELECTRON BEAM EXCITATION</b>	
М. Kozubova, М. Sushko, Е. Babkina.....	333
<b>ЛАЗЕРНЫЕ СИСТЕМЫ ИМИТАЦИИ СТРЕЛЬБЫ И ПОРАЖЕНИЯ ТАНКОВОГО ВООРУЖЕНИЯ ВСТРОЕННОГО ТИПА</b>	
В.В. Лапочкина, Г.И. Ильин.....	336
<b>ОЦЕНКА ТЕРМИЧЕСКОГО ВЛИЯНИЯ ЛАЗЕРНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА СТРУКТУРУ СТАЛИ 40Х</b>	
Лобанкова О. В. ....	338
<b>ПРИМЕНЕНИЕ ЛАЗЕРНОГО СКАНИРОВАНИЯ ПРИ ПОСТОРЕНИИ 3D-МОДЕЛЕЙ</b>	
В. Н. Ноздрин .....	343
<b>РАЗРАБОТКА ЭФФЕКТИВНОЙ СИСТЕМЫ ВОЗБУЖДЕНИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАСSEЯНИЯ СВЕТА ДЛЯ ГАЗОАНАЛИЗА</b>	
Д.В. Петров.....	346
<b>РАЗРАБОТКА АВТОМАТИЗИРОВАННОЙ УСТАНОВКИ ДЛЯ СИНТЕЗА НАНОЧАСТИЦ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ ОБЪЕМНЫХ МИШЕНЕЙ В ЖИДКОСТИ</b>	
А.А. Смагулов, И.Н. Лапин.....	348
<b>ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ОТОЖЖЕННЫХ В АТМОСФЕРЕ ВОДОРОДА И КИСЛОРОДА КРИСТАЛЛОВ ВОЛЬФРАМАТА ЦИНКА.</b>	
Карипбаев Ж.Т.....	350
<b>ИМПУЛЬСНАЯ КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛОВ LiYF<sub>4</sub></b>	
Бихерт Е.В. ....	353
<b>ИМПУЛЬСНАЯ КАТОДО- И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ЛЕГИРОВАННЫХ ОКИСЛАМИ МЕТАЛЛОВ КРИСТАЛЛОВ LiF</b>	
Касымканова Р.Н. ....	356



---

---

# **СЕКЦИЯ 1**

---

---

## **ПУЧКОВО- ПЛАЗМЕННЫЕ И ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ**

---

---

## DEPOSITION OF THIN FILMS USING A SOURCE OF METAL VAPOR MIXED WITH FAST ARGON ATOMS

*V.P. Bolbukov, postgraduate student, A.S. Metel, doctor of physical and mathematical science, professor*

*Moscow State University of Technology "Stankin",  
127055, Moscow, Vadkovsky per. 3a,  
E-mail: [vvv527@mail.ru](mailto:vvv527@mail.ru)*

It is well known that in industrial-scale PVD-systems only a small part of the target material is deposited on the substrates and the rest is lost on the chamber walls and other surfaces. This is a serious obstacle to beam-assisted deposition of precious metals. The present paper deals with investigation of a combined source of slow metal atoms and fast argon atoms capable to overcome the obstacle.

### Experimental details

Figure 1 presents a source mounted on 500-mm-diameter and 600-mm-long vacuum chamber 1. The main part of the source is stainless steel 260-mm-diameter and 100-mm-deep hollow cathode 2. Its 200-mm-diameter output aperture is covered with grid 3 produced of 0.7-mm-thick copper foil perforated with 5-mm-diameter apertures. Distance between the apertures centers amounts to 8 mm. Inner walls of the hollow cathode are covered with 0.7-mm-thick copper foil 4. Sputtering and adhesive characteristics of copper are similar to those of gold, for this reason it was chosen for modelling the beam-assisted deposition of precious metals. Chamber 1, hollow cathode 2, the holder of grid 3 as well as 6-mm-diameter and 80-mm-long anode 5 are cooled with water.

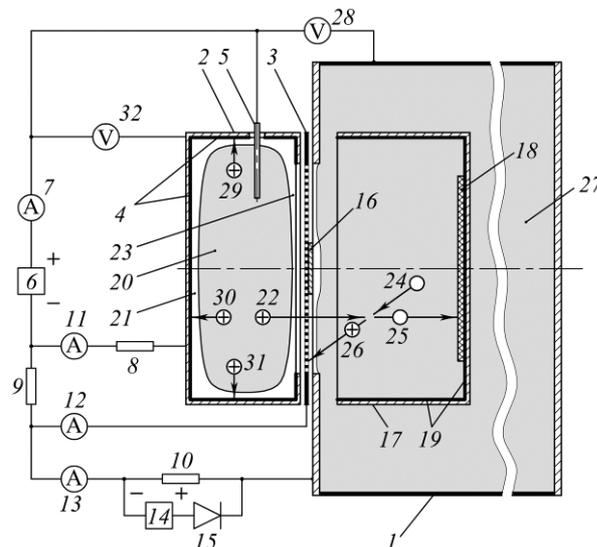


Figure 1. Scheme of the experimental setup. 1 – vacuum chamber; 2 – hollow cathode; 3 – emissive grid; 4 and 19 – metallic foils; 5 – rod anode; 6 and 14 – DC power supplies; 7, 11, 12 and 13 – ammeters; 8, 9 and 10 – resistors; 15 – diode; 16 – disc; 17 – substrate holder; 18 – substrate; 20 – plasma emitter; 21 – cathode sheath; 22, 29, 30 and 31 – ions; 23 – grid sheath; 24 – gas atom; 25 – fast atom; 26 – slow ion; 27 – secondary plasma; 28 and 32 – voltmeters.

The source is equipped with two DC power supplies. Positive pole of discharge power supply 6 with maximal voltage of 1.2 kV and maximal current of 2 A is connected through ammeter 7 to anode 5. Its negative pole is connected through resistors 8 and 9

with resistances both of  $R = 250 \Omega$  to the hollow cathode and the grid. Through resistor 10 with resistance of  $R_0 = 5 \text{ k}\Omega$  grid 3 is connected to chamber 1. Currents in the circuits of cathode 2, grid 3 and chamber 1 are measured, respectively, with ammeters 11, 12 and 13. Power supply 14 with maximal voltage of 1.2 kV and maximal current of 0.25 A is connected through diode 15 to resistor 10. It is possible to fasten 75-mm-diameter copper disc 16 in the center of grid 3. Inside the chamber may be installed 260-mm-diameter and 130-mm-deep holder 17 of substrates 18. The substrate holder is isolated from the chamber and its inner surface is also covered with copper foil 19.

On the chamber wall is mounted a gas pre-ionization system (not shown in figure 1). After the gas passed through this system it is weakly ionized and the chamber is filled with a low-density plasma. Through grid 3 this plasma enters hollow cathode 2. When at argon pressure inside the chamber  $p = 0.2\text{--}0.5 \text{ Pa}$  power supply 6 is switched on, the weakly ionized gas inside hollow cathode 2 initiates ignition of glow discharge and cathode 2 is filled with discharge plasma 20 separated from the cathode surface by sheath 21 of positive space charge. As current in the cathode circuit is several times higher than current in the grid circuit potential drops across resistors 8 and 9 make potential of the grid lower than potential of the cathode by 100–300 V. It prevents emitted by the cathode electrons from leaving it through apertures of the grid. Argon ions 22 from plasma emitter 20 are accelerated in sheath 23 between the emitter and the grid and through apertures of the grid enter the chamber. Due to charge-exchange collisions with slow argon atoms 24 they turn into fast atoms 25, which bombard substrate holder 17 and substrate 18 therein [1, 2].

Positive space charge of slow ions 26 produced due to charge-exchange collisions is neutralized by electrons emitted by chamber 1, grid 3 and holder 17 and as a result secondary plasma 27 is produced inside the chamber. Density of this plasma is maximal near the grid and monotonically diminishes towards the opposite end of the chamber. For this reason current of slow ions 26 in the grid circuit appreciably exceeds the current in the chamber circuit. The latter current induces a potential drop of 100–200 V across resistor 10 and negative potential of the grid prevents electrons of secondary plasma 27 from entering the hollow cathode.

Using power supply 14 the voltage between chamber 1 and grid 3 may be increased up to  $\sim 1\text{ kV}$ . Using an emissive probe it was found that in these conditions potential of secondary plasma 27 does not exceed several volts. As potential difference between plasma emitter 20 and anode 5 does not exceed the same value it may be assumed that energy of ions 22 accelerated between plasma emitter 20 and secondary plasma 27 corresponds to the voltage between the anode and the chamber, which is measured with voltmeter 28. Equivalent current of fast argon atoms 25 is equal to  $I_b = \eta I_{em} = \eta(I_g + I_{ch})$ , where  $\eta$  is geometrical transparency of the grid and  $I_{em}$  is the emission current being equal to the sum of current  $I_g$  in the grid circuit and current  $I_{ch}$  in the chamber circuit.

Argon ions 29–31 are accelerated in sheath 21 by the cathode fall  $U_c$  of the discharge, which is measured with voltmeter 32, and bombard copper foil 4 on the walls of hollow cathode 2. As a result of the foil sputtering copper vapor is produced inside the cathode. Through the grid apertures the vapor enters the chamber and is deposited on the substrate surface. During deposition the copper film is bombarded by neutral argon atoms their energy being variable from zero to several hundreds of electronvolts.

### Results

At argon pressure  $p = 0.2 \text{ Pa}$  and current  $I_c = 0.5 \text{ A}$  in the circuit of cathode 2 (figure 1) measured with voltmeter 32 voltage between anode 5 and cathode 2 amounts to

$U_c = 400$  V. It rises to 640 V at  $I_c = 1$  A and to 835 V at  $I_c = 1.5$  A. In the latter case measured with ammeter 13 current in the chamber circuit amounts to  $I_{ch} = 0.045$  A, measured with ammeter 12 current in the grid circuit amounts to  $I_g = 0.26$  A and measured with voltmeter 28 voltage, which accelerates ions 22 between plasma emitter 20 and secondary plasma 27, amounts to  $U = 900$  V. Potential difference between cathode 2 and grid 3 is equal to  $\Delta U = R(I_c - I_g - I_{ch}) = 250(1.5 - 0.26 - 0.045) = 300$  V, which is quite enough to prevent electrons emitted by the hollow cathode from leaving it through apertures of the grid. Potential difference between the chamber and the grid amounts to  $R_o I_{ch} = 5000 \times 0.045 = 225$  V, which is quite enough to prevent electrons of secondary plasma 27 from entering the hollow cathode through apertures of the grid.

After 10-min-long pretreatment of substrate 18 at  $I_c = 1.5$  A with 900-eV argon ions voltage between the chamber and the grid was by means of power supply 14 increased up to 1025 V thus reducing accelerating voltage between anode 4 and chamber 1 from 900 to 100 V. The reduction did not influence the discharge characteristics and a lustrous copper film with a quite good adhesion of  $\sim 10^9$  Pa to the glass substrate was deposited being uninterruptedly bombarded during 2-hour-long deposition by argon atoms with the energy of 100 eV. The curve 1 in figure 2 presents dependence of the film thickness  $\delta$  on distance  $r$  from the source axis. Within the central 100-mm-diameter zone the thickness amounts to  $\delta = 360 \pm 10$  nm and the deposition rate – to 180 nm/h.

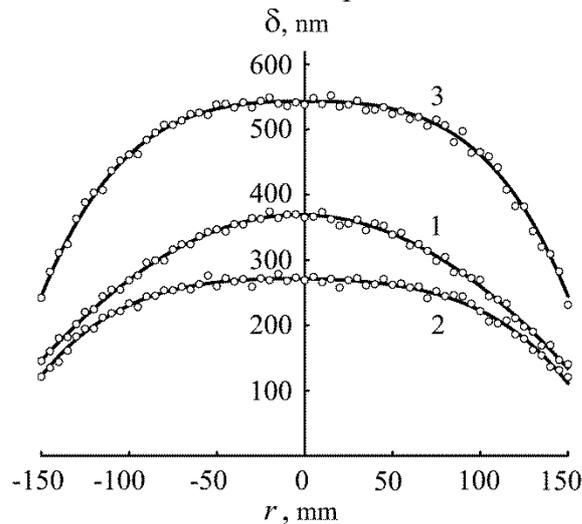


Figure 2. Dependences of the film thickness  $\delta$  on distance  $r$  from the source axis. Distance between the substrate and the grid  $h = 0.15$  m, argon pressure  $p = 0.2$  Pa, diameter of the grid apertures  $D = 5$  mm (curves 1 and 2) and  $D = 7$  mm (3). Deposition with 75-mm-diameter disc in the grid center (curves 2 and 3) and without the disc (1).

However at the distance  $r = 100$  mm, which is equal to the grid radius, the thickness diminishes to  $\delta = 265$  nm. In order to improve uniformity of deposited films 75-mm-diameter copper disc 16 was fastened in the grid center. Curve 2 in figure 2 shows that chopping of the copper flow in the center of the grid reduces the film deposition rate, but it appreciably improves uniformity of the film thickness. At  $r < 100$  mm the mean thickness of the film amounts to  $\delta = 250$  nm with nonuniformity not exceeding  $\pm 8\%$  and at  $r < 75$  mm it amounts to  $\delta = 260$  nm with nonuniformity not exceeding  $\pm 4\%$ . However at  $r < r_o = 15$  mm the lustrous surface of the film turns dull and adhesion of the film diminishes by an order of magnitude as if it would not be bombarded by fast argon atoms. In this case their angle of dispersion  $\beta$  may be estimated using the following formula

$$\text{tg } \beta = (R_o - r_o)/x, \quad (1)$$

where  $R_o = 37.5$  mm is radius of the disc,  $r_o = 15$  mm is radius of the dull zone with poor adhesion and  $x = 150$  mm is distance between the grid and the substrate. According to the Child-Langmuir law the mean thickness of sheath 23 (figure 1) amounts to  $d = 5.75$  mm at the mean ion current density  $j_i = (I_g + I_{ch})/S_g = 0.3/0.03 = 10$  A/m<sup>2</sup>, where  $S_g \approx 0.03$  m<sup>2</sup> is the grid surface area, and potential difference of 1135 V between plasma emitter 20 and grid 3. Hence, the ratio of the sheath thickness  $d$  to diameter  $D$  of the grid apertures amounts to  $d/D = 5.75/5 = 1.15$ , and estimated using formula (1) value of  $\beta = 8.5^\circ$  is close to values measured at  $d/D \sim 1$  in [3].

To ensure bombardment of the above central zone of substrate 18 by fast argon atoms its distance to the grid was increased from  $x = 0.15$  m to  $x = R_o/\text{tg}\beta = 0.25$  m. No dull surface with poor adhesion of the film was found in the substrate center, but the film deposition rate diminished about two times. As the angle of dispersion  $\beta$  rapidly rises with the ratio  $d/D$  decreasing to  $d/D < 1$ , the grid with 5-mm-diameter apertures was replaced with a new one with 7-mm-diameter apertures the distance between their centers amounting to 8 mm. On the film deposited at the distance  $x = 0.15$  m no central zone with poor adhesion was observed and the deposition rate grew up about two times (curve 3 in figure 2) due to increase in the grid transparency from  $\eta = 0.4$  to  $\eta = 0.8$ .

In order to investigate the influence of fast argon atoms on the film parameters  $48 \times 60$ -mm<sup>2</sup> glass substrates covered with masks were placed one after another in the center of the substrate holder bottom. Each of them was bombarded during 10 minutes with 900-eV argon atoms at the gas pressure  $p = 0.2$  Pa, current  $I_c = 1.5$  A in the cathode circuit and cathode fall of potential  $U_c = 850$  V. Then the accelerating voltage  $U$  was diminished and during 30 minutes a copper film was deposited at the same values of  $p = 0.2$  Pa,  $I_c = 1.5$  A and  $U_c = 850$  V. Figure 3 presents dependence of the copper film thickness  $\delta$  on the energy  $eU$  of fast argon atoms. At  $eU \leq 50$  eV the thickness is independent of  $eU$ . But due to the film sputtering by fast argon atoms its thickness dramatically falls down with further increase in their energy  $eU$ . It is two times lower at  $eU = 200$  eV and about four times lower at  $eU = 400$  eV.

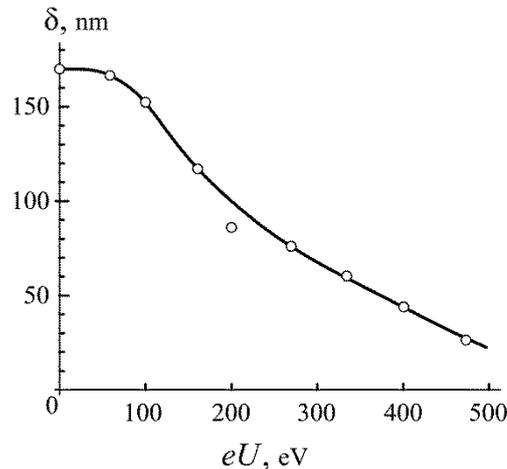


Figure 3. Dependence of the copper film thickness on  $48 \times 60$ -mm<sup>2</sup> glass substrates placed in the center of the substrate holder bottom distanced from the grid at 0.15 m on the energy  $eU$  of fast argon atoms at argon pressure  $p = 0.2$  Pa current  $I_c = 1.5$  A in the cathode circuit and cathode fall of potential  $U_c = 850$  V.

After the deposition of thin films on a batch of substrates foil 19 of the target material may be easily detached from the holder 17 and remelted together with used grid 3 and target foil 4 detached from hollow cathode 2.

### Conclusions

A broad and homogeneous flow of metal atoms produced due to sputtering by argon ions with energy  $\sim 1$  keV of metallic foils placed on the hollow cathode walls at the cathode current 1.5 A, energy 100 eV of fast argon atoms and distance 0.15 m between the 200-mm-diameter emissive grid and the substrate ensures the film deposition rate of 270 nm/h and nonuniformity of the film thickness not exceeding  $\pm 4\%$  within 150-mm-diameter zone.

Energy of argon atoms bombarding the film during deposition may be continuously varied from zero to  $\sim 1$  keV, which ensures a wide-range regulation of deposited film properties.

The deposition rate falls down to zero with increasing energy of argon atoms up to 600 eV. The substrate pretreatment at the atoms energy  $\sim 1$  keV results in production of structural defects, which ensure a quite good adhesion ( $\sim 10^9$  Pa) of the further deposited film.

As flows of metal atoms and fast gas atoms coincide, a hollow substrate holder covered with the same metallic foil may be used. This holder totally excludes losses of the target material, which may be easily detached and remelted. For this reason the above new source of metal vapor and fast argon atoms may be recommended for beam-assisted deposition of precious metals.

### References

1. A.S. Metel, S.N. Grigoriev, Yu.A. Melnik, V.P. Bolbukov, Instrum. Exp. Tech. 55 (2012) 123
2. A.S. Metel, S.N. Grigoriev, Yu.A. Melnik, V.P. Bolbukov, Instrum. Exp. Tech. 55 (2012) 288
3. S.N. Grigoriev, Yu.A. Melnik, A.S. Metel, V.V. Panin, Instrum. Exp. Tech. 52 (2009) 602

## ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИУСА ОКРУГЛЕНИЯ РЕЖУЩИХ КРОМОК ПРИ НАНЕСЕНИИ ПОКРЫТИЙ

*Бабаев А.С., аспирант, Куренбин Т.А., студент  
Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30,  
тел. (3822)41-96-25  
E-mail: [temkams@mail.ru](mailto:temkams@mail.ru)*

Эффективность металлорежущего оборудования на современном этапе развития машиностроительного комплекса существенно зависит от работоспособности режущего инструмента. Для повышения стойкости режущего инструмента применяют различные методы упрочнения поверхностных слоев: нанесение покрытий, поверхностное легирование, термическое воздействие, деформационное воздействие и комбинированная обработка. Из них наиболее распространен для режущего инструмента метод нанесения покрытий. Что касается технологий нанесения, то в мире наиболее известны методы: CVD - Chemical

Vapour Deposition и PVD - Physical Vapour Deposition. Как следует из названия используемых процессов, они основаны на различных явлениях. Конечный же результат и в том и в другом случае – осаждение из газовой фазы материала покрытия на подложку.

Покрытие CVD образуется в результате химических реакций при температуре 700-1050°C. Данные покрытия обладают высокой износостойкостью и превосходной адгезией к твердосплавной основе. Первый твердый сплав с покрытием CVD имел однослойное покрытие из карбида титана (TiC). Позже появились покрытия из оксида алюминия (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и нитрида титана (TiN). Еще позже были разработаны современные покрытия из карбонитрида титана (MT-Ti(C,N) и MT-TiCN, называемые также MT-CVD) для улучшения свойств сплава, за счет способности сохранять целостность граничного слоя твердого сплава. В современных покрытиях CVD комбинируются слои MT-Ti(C,N), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и TiN. Непрерывно улучшаются свойства покрытий в отношении адгезии, прочности и износа за счет микроструктурной оптимизации и последующей обработки.

В основе метода PVD лежит испарение вещества в вакуумной камере в ионизированной среде, ускорение частиц в электрическом или магнитном поле по направлению к покрываемой поверхности и конденсация в среде реакционного газа N<sub>2</sub>.

Преимуществом PVD покрытий является то, что, во-первых, они реализуются при принципиально более низких температурах, не превышающих 500<sup>0</sup>C, что позволяет покрывать как твердосплавные пластины, так и инструменты из быстрорежущих сталей и даже просто детали машин, работающие в условиях интенсивного трения. Во-вторых, покрытие PVD может быть нанесено на острую кромку и вследствие равномерного характера осаждения не вызывает ее притупления. Таким образом, данный тип покрытий может с успехом использоваться для мелкогабаритных концевых инструментов, в то время как процесс химического осаждения характеризуется увеличенной скоростью на заостренных участках поверхности изделий. С ростом толщины слоя покрытия адгезия катастрофически снижается.

Важным фактором, оказывающим влияние на работоспособность инструмента с покрытием, является качество подготовки образцов перед нанесением покрытия. В большей мере это влияет на адгезионную связь между инструментальным материалом и самим покрытием. Одним из методов очистки поверхности образца от загрязнений является ионная бомбардировка (очистка). Суть явления заключается в следующем, перед осаждением покрытия поток плазмы направляют на подложку (образец), к которой прикладывают отрицательное напряжение смещения U<sub>см</sub>, ускоряющее движение ионов газометаллической плазмы. Ионы материала распыляемого катода ускоряются вблизи подложки и бомбардируют поверхность, тем самым очищая её от загрязнений. В нашем случае ионную очистку производили при включенном плазменном излучателе с накаливаемым катодом (ПИНК). В процессе такой обработки помимо эффекта очистки поверхности наблюдается повышение температуры и активация поверхностного слоя подложки. За счёт последней происходит увеличение её поверхностной энергии, что приводит к росту пленки покрытия.

Предположительно при U<sub>см</sub>=-1000 В, энергия, выделяющаяся на острой кромке может привести к появлению отрицательного эффекта - плазменной дуги, которая отличается большой концентрацией энергии и, как следствие, повышенной

температурой. Это может приводить к разупрочнению режущей кромки за счет вытравливания  $Co$ , и как следствие к увеличению радиуса округления режущей кромки инструмента  $\rho_{окр}$ , т.е. к его росту еще до напыления.

После проведения ионной очистки происходит процесс конденсации покрытия на исследуемые образцы. При этом значение величины режущей кромки увеличивается на толщину покрытия [2]. Такое увеличение отрицательно сказывается на работе микроинструментов, т.к. в этом случае при резании происходит снятие тонких слоёв материала. В случае, когда величина радиуса округления становится больше толщины срезаемого слоя, процесса резания не происходит, а осуществляется деформирование обрабатываемой поверхности, что увеличивает нагрузки на инструмент и, как следствие, появляются вибрации, приводящие к преждевременной поломке микроинструментов.

Целью данной работы является исследование изменения радиуса округления на образцах из твёрдых сплавов подготовленными кромками после нанесения износостойких покрытий ( $TiN$ ,  $Ti_{0,88}Cu_{0,12}N$  и  $Ti_{0,50}Al_{0,50}N$ ).

#### Методика эксперимента:

а) Ионную очистку проводили на экспериментальной установке типа ННВ 6.6 И1 без последующего нанесения покрытия. Образцы представляли собой призматические пластины из твёрдых сплавов Н10F (Sandvik Coromant, Швеция) и ВК6-ОМ (КЗТС, Россия) с подготовленными и измеренными заранее радиусами округления на кромках (рис. 2). Очистку вели на режимах, указанных в табл. 1. Измерения радиусов округления выполняли в поперечном сечении к режущей кромки по методике описанной в [1] на металлографическом микроскопе Axio Observer A1.m фирмы Carl Zeiss (Германия) в лаборатории «Механических испытаний и металлографического анализа» кафедры МТМ при ИФВТ ТПУ.



Рис.2. Режущие пластины для проведения ионной очистки, х500:  
а) твердый сплав Н10F с  $\rho_{окр}=10,1$  мкм; б) твердый сплав ВК6-ОМ с  $\rho_{окр}=2,15$  мкм.

Таблица 1.

#### Режимы ионной обработки (очистки) образцов из твердых сплавов

Параметр	Низкоэнергетический режим	Высокоэнергетический режим
Ток испарителя (ПИНК) $I_{исп}$ , А	$50 \pm 0,5$	$50 \pm 0,5$
Температура державки $T_{держ}$ , $^{\circ}C$	$135 \pm 0,5$	$135 \pm 0,5$
Давление внутри камеры $p_{нач}$ , Па	0,25	0,25
Время выдержки $\tau$ , мин	60	60
Напряжение смещения $U_{см}$ , В	0	-1000

б) Нанесение покрытий выполняли на экспериментальной установке типа ННВ 6.6 И1 на режимах, указанных в табл. 2 на твёрдосплавные образцы марок А04 (КЗТС, Россия), К40UF (Konrad Friedrichs, Германия) и ВК6-ОМ с разными радиусами округления (рис. 3). Контролировали толщину по трём измерениям с использованием методики кало-теста на приборе Calotest модели САТ-S-0000. Предварительные измерения показали, что на указанных режимах осаждение покрытий происходит со скоростью 0,07 мкм/мин. Поэтому выдержка в ходе нанесения покрытия в течение 15, 40 и 70 мин обеспечивает получение толщин покрытий в 1, 3 и 5 мкм соответственно.

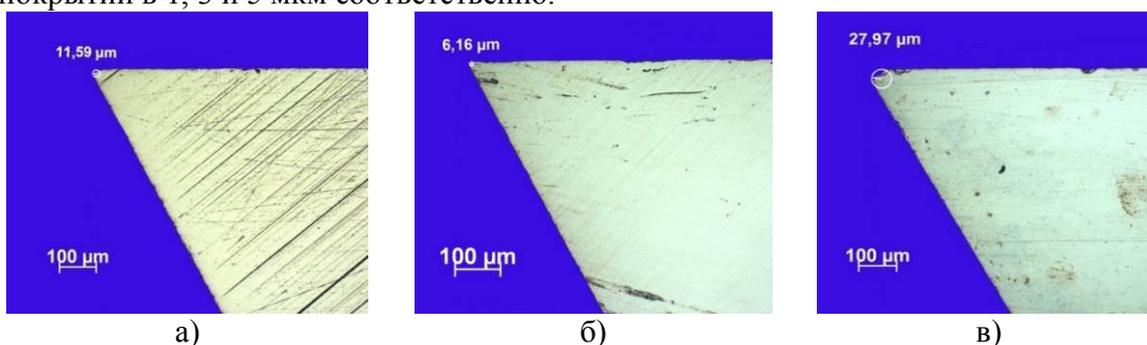


Рис. 3. Твёрдосплавные образцы из твёрдого сплава для нанесения покрытий:  
а) А04,  $\rho_{окр}=11,59$  мкм б) К40UF,  $\rho_{окр}=6,16$  мкм в) ВК6-ОМ,  $\rho_{окр}=27,97$  мкм

Таблица 2.

*Режимы эксперимента по нанесению покрытий*

Параметр	Значение параметра
Ток испарителя (ПИНК) $I_{исп}$ , А	50±0,5
Температура державки $T_{держ}$ , °С	170±5
Форвакуумное давление внутри камеры $p_{нач}$ , Па	0,4
Рабочее давление внутри камеры, $p_{раб}$ , Па	0,13
Время выдержки $\tau_{выдерж}$ , мин	var
Напряжение смещения $U_{см}$ , В	-500
Напряжение на выравнивающем фильтре $U_{ф}$ , В	26±2
Ток на фильтре $I_{ф}$ , А	30
Газовая среда	Ar+N <sub>2</sub>
Распыляемые катоды	Ti, (Ti <sub>0,88</sub> Cu <sub>0,12</sub> ), (Ti <sub>0,5</sub> Al <sub>0,5</sub> )

**Экспериментальная часть.**

На экспериментальной установке для нанесения покрытий в вакууме ННВ 6.6-И1, проводили ионную очистку полированных образцов из указанных твёрдых сплавов с предварительно измеренными значениями радиуса округления  $\rho_{окр}$  (рис. 2). Указанные в образцы подвергали обработке при энергиях, близких к критическим, с целью интенсивного травления поверхности.

В результате ионной обработки на низкоэнергетическом режиме не произошло значительных изменений на поверхности образца, поэтому не произойдут изменения и на его кромке. При высокоэнергетическом режиме на образцах с подготовленными радиусами округления, произошло интенсивное вытравливание связующего кобальта, что указывает на снижение прочности режущей кромки и, как следствие, понижение стойкости при резании.

Измерения радиусов округления на образцах из твердых сплавов марок Н10F и ВК6-ОМ (рис. 4), после ионного травления на высокоэнергетическом режиме, не подтвердили предположение об увеличении радиуса округления режущей кромки. Измерения радиусов округления режущих кромок после нанесения покрытия представлены на рис. 5.

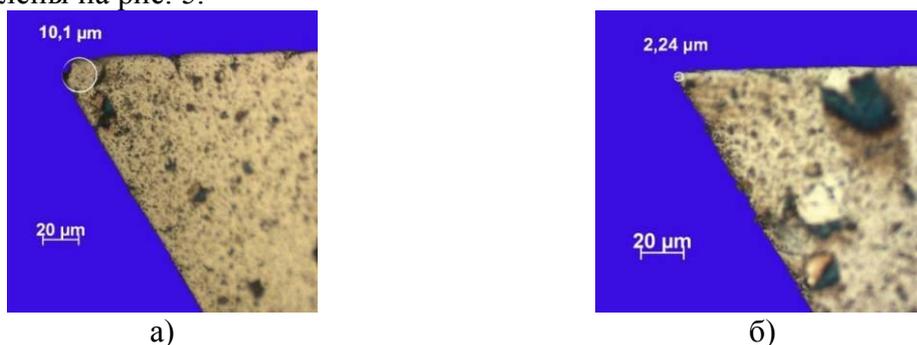


Рис. 4. Образцы после обработки на высокоэнергетическом режиме, х500:  
а) твердый сплав Н10F с  $\rho_{\text{окр}}=10,1$  мкм; б) твердый сплав ВК6-ОМ с  $\rho_{\text{окр}}=2,15$  мкм.

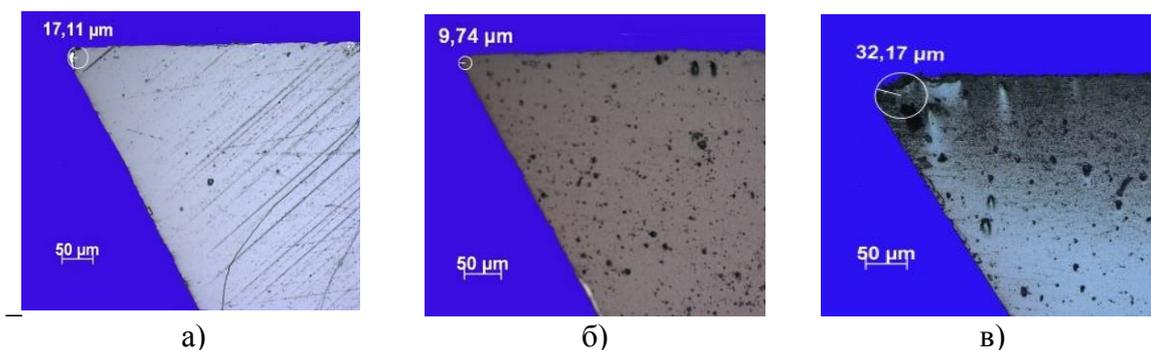


Рис. 5. Твёрдосплавные образцы после нанесения покрытий:  
а) А04, (Ti,Cu)N,  $\rho_{\text{окр}}=17,11$  мкм; б) К40UF, TiN,  $\rho_{\text{окр}}=9,74$  мкм;  
в) ВК6-ОМ, (Ti,Al)N,  $\rho_{\text{окр}}=32,17$  мкм.

### Выводы:

1. Ионная очистка, с подачей отрицательного напряжения смещения  $U_{\text{см}}=-1000$  В на твердосплавной инструмент, со значениями радиуса округления на режущей кромке  $\rho_{\text{окр}}=2,15...10,1$  мкм, не приводит к изменению величины радиуса округления;
2. В диапазоне изменения величины радиуса округления  $\rho_{\text{окр}}=2,15...10,1$  мкм не происходит появления эффекта плазменной дуги на режущей кромке;
3. Увеличение радиуса округления после нанесения покрытия происходит на величину толщины покрытия и не зависит от типа покрытия и материала подложки.

### Список литературы

1. Бабаев А. С. Влияние зернистости абразивного инструмента и размера зерна карбидной фазы на радиус округления режущих кромок твёрдосплавных

пластин [Электронный ресурс] // Современные техника и технологии: Сборник трудов XVII Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых: в 3 т., Томск, 18-22 Апреля 2011. - Томск: ТПУ, 2011 - Т. 1 - С. 293-294 - 1 электрон. опт. диск (CD-ROM).

2. K.-D. Bouzakisa, N. Michailidisa, G. Skordarisa, S. Kombogiannisa, S. Hadjiyiannisa, K. Efstathioua, E. Pavlidoub, G. Erkensc, S. Rambadtc, I. Wirthc Optimisation of the cutting edge roundness and its manufacturing procedures of cemented carbide inserts, to improve their milling performance after a PVD coating deposition // Surface and Coatings Technology, Proceedings of the 29th International conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, V. 163–164, 30 January 2003, P. 625–630.

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОТЕПЛООВОГО ТРИИНГА В БУРЫХ УГЛЯХ И ГОРЮЧИХ СЛАНЦАХ**

*А.А. Бухаркин, аспирант, С.М. Мартемьянов, аспирант, И.А. Коряшов, магистрант  
Томский политехнический университет,  
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, Тел. (3822) 123-456  
E-mail: [amplexor@ya.ru](mailto:amplexor@ya.ru)*

Воздействие высокого переменного напряжения на многофазные диэлектрики может сопровождаться появлением частичных разрядов (ЧР), которые представляют собой электрический пробой инородных включений, микро- и макроскопических пор, локальные разряды по поверхности [1]. При длительном воздействии ЧР вызывают формирование древовидных разрядных структур (дендритов), рост которых называют электрическим триингом [2]. В изоляционных материалах дендрит представляет собой газонаполненный стохастически ветвящийся канал, удлиняющийся преимущественно в направлении силовых линий поля вследствие многократных ЧР [2-3].

В наших исследованиях было обнаружено, что отличительной особенностью триинга в некоторых видах твердых ископаемых топлив (бурые угли, горючие сланцы) является существенно бóльшая скорость роста дендритов. По полученным экспериментальным данным она составляет  $10 \div 100$  мм/мин при напряженностях поля в единицы – десятки киловольт на сантиметр. Это на 2 – 3 порядка превышает скорость триинга в полимерах, например в эпоксидной смоле (0,1 мм/мин при напряженности  $10^3$  кВ/см [3]) или полиэтилене (0,03 мм/мин при напряженности 500 кВ/см[4]). Триинг (рис. 1) завершается пробоем, который для рассматриваемых пород происходит при аномально низких напряженностях – менее  $10^3$  В/см.

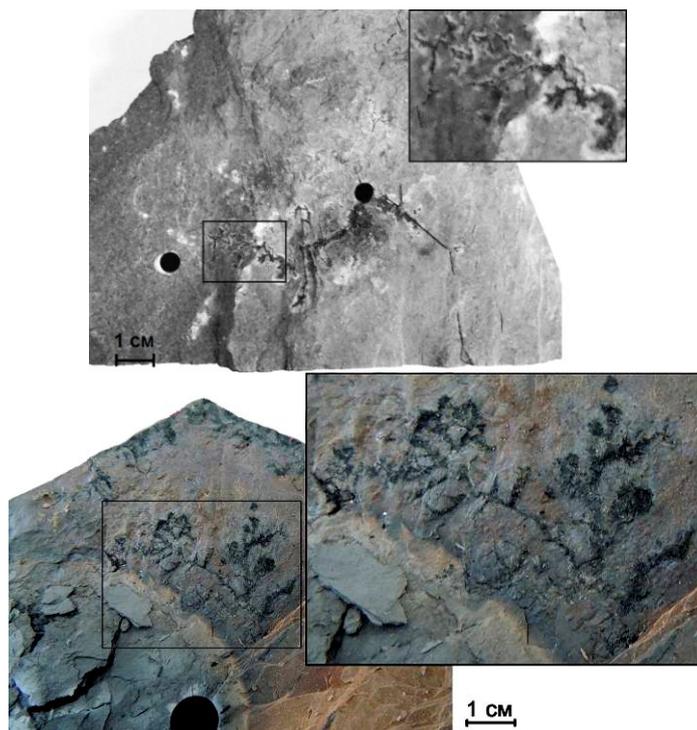


Рис. 1. Треки триинга в образцах горючих сланцев.

Существуют неэлектрические (оптический, акустический) и электрические (косвенные, регистрация электромагнитных высокочастотных колебаний и др.) методы регистрации ЧР. Для исследования ЧР при триинге в горючих сланцах и бурых углях нами использовалась одна из типичных схем, регистрирующая высокочастотные колебания тока, протекающего через образец (рис. 2а) [1].

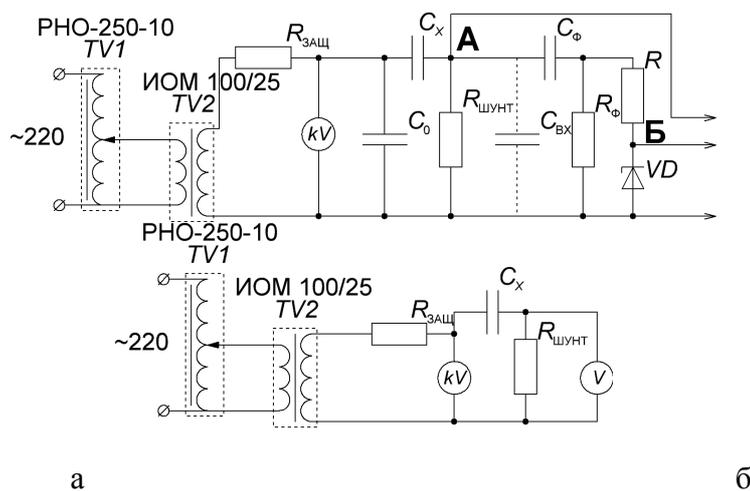


Рис. 2 Схемы для исследования характеристик ЧР (а) и электротеплового пробоя (б). TV1 – регулятор напряжения, TV2 – испытательный трансформатор,  $R_{зашц}$  – защитное сопротивление,  $R_{шунт}$  – измерительный шунт,  $kV$  – киловольтметр,  $V$  – вольтметр,  $C_x$  – испытуемый образец,  $C_{\phi}R_{\phi}$  – фильтр верхних частот,  $VD$  – защитный стабилитрон,  $R$  – защитный резистор.

Эксперимент проводился на образцах горючих сланцев Цзилиньского месторождения (КНР) и бурого угля Уртуйского месторождения (Забайкальский край). В качестве электродов использовались два стальных стержня диаметром 4 мм, углубленных в образец на ~20 мм. Такая электродная система интересна с точки зрения разработки перспективной технологии электрофизического нагрева для подземной переработки твердых топлив.

Осциллограммы тока через образец, зафиксированные в точке А схемы (рис. 2а), состоят из тока смещения промышленной частоты, на которой наложены импульсы ЧР и триинга (рис. 3).

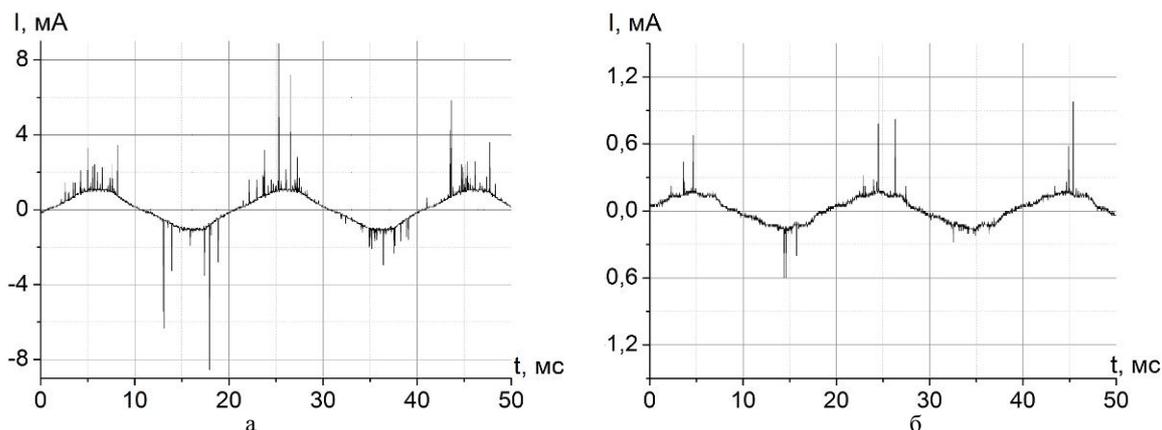


Рис. 3. Осциллограммы тока через образец для горючих сланцев (а) и бурого угля (б)

При расстоянии между электродами 8 см и напряжении 5 кВ частота следования ЧР  $n_{\text{чр}}$  составила 1160 Гц для горючих сланцев и 540 Гц для бурых углей. Осциллограммы тока частичных разрядов (рис. 4) фиксировались через фильтр верхних частот с граничной частотой 50кГц в точке Б схемы (рис. 2а).

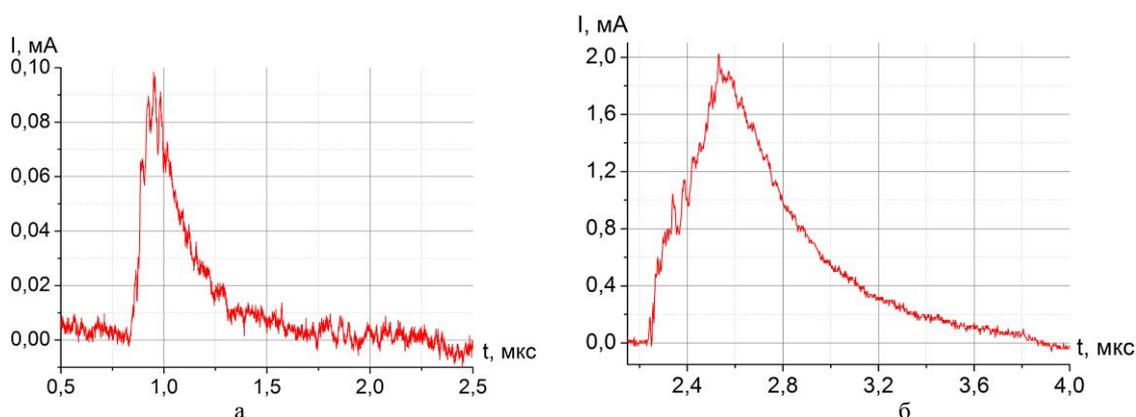


Рис. 4. Осциллограммы тока частичных разрядов в горючих сланцах (а) и бурых углях (б)

Амплитуды импульсов ЧР имеют значительный разброс, что закономерно как ЧР в твердых топливах, так и для разрядов при триинге. Среднее значение кажущегося заряда  $q_{\text{каж}}$  составило 22,9 пКл для горючих сланцев и 948 пКл для бурых углей, а средняя длительность разряда – 50нс и 300нс соответственно. Знание величин  $n_{\text{чр}}$  и  $q_{\text{каж}}$  позволяет определить характеристики источника, необходимого для поддержания ЧР в материале.

Триинг в материале при переключении дендритами межэлектродного промежутка приводит к пробое. Пробой при триинге происходит при меньшей напряженности, однако требует некоторого промежутка времени. На рис. 5 показаны измеренные по схеме рис. 2б зависимости напряжения (а) и средней напряженности (б) электротеплового пробоя от межэлектродного расстояния для горючих сланцев, и аналогичные зависимости для бурого угля (в, г). Подаваемое на образец напряжение поднималось от 0 до пробоя со скоростью  $\sim 1$ кВ/мин. Пробой определялся по резкому увеличению тока через образец. Напряжение в момент пробоя являлось регистрируемым параметром.

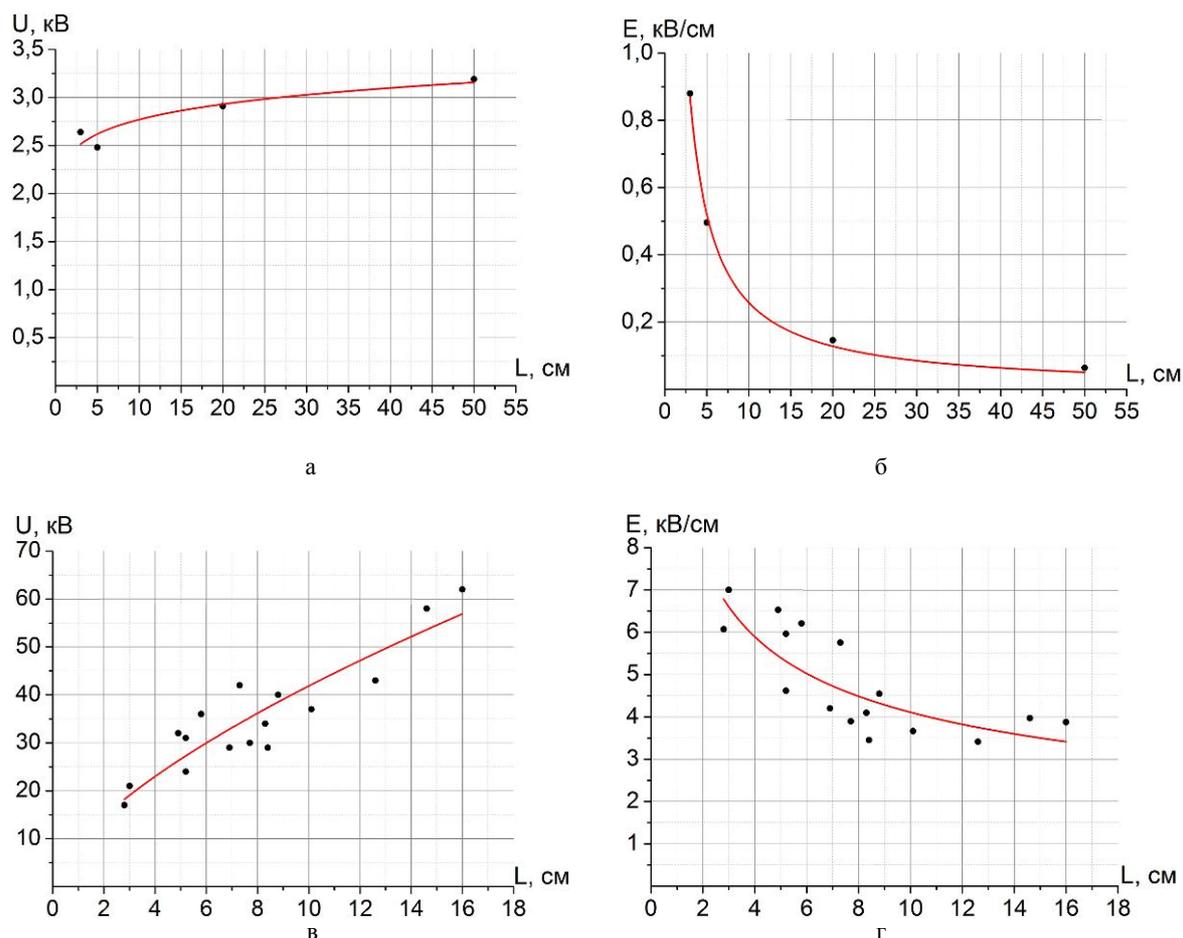


Рис. 5. Зависимости напряжения (а, в) и средней напряженности (б, г) электротеплового пробоя горючих сланцев (а, б) и бурых углей (в, г) от межэлектродного расстояния.

Относительно широкий разброс полученных данных объясняется высокой неоднородностью материала породы. Согласно полученным зависимостям с увеличением межэлектродного промежутка напряжение электротеплового пробоя растет, что является закономерным, так как увеличивается сопротивление и электрическая прочность образца. Однако средняя пробивная напряженность поля при этом падает. Это можно объяснить характерным для триинга появлением высокой напряженности на головке развивающихся каналов дендрита [5]:

$$E_M \cong \frac{2U}{r \cdot \ln\left(\frac{4 \cdot d}{r}\right)},$$

где  $E_M$  – максимальная напряженность поля,  $U$  – напряжение между электродами,  $r$  – радиус головки канала,  $d$  – межэлектродное расстояние. Высокая максимальная напряженность обусловлена малой величиной радиуса скругления острия, в качестве которого выступают края дендритов. Таким образом, средняя напряженность роста триингов и электротеплового пробоя снижается при увеличении межэлектродного расстояния. Также спецификой триинга в твердых топливах является появление проводящей области вокруг канала. Это вызвано пиролитическим разложением породы под действием плазмы разряда в триинговом канале. Удельное сопротивление бурых углей при разогреве до 900°C составляет 50 Ом·см [6]. Удельное сопротивление горючих сланцев, измеренное на обуглившемся фрагменте породы после действия плазменного канала, составило 1÷100 Ом·см. Измерения произведены на 3 образцах с характерным размером ~20 мм.

Отличие между электрической формой ЧР и триинга в диэлектриках, в частности в полимерах [1-3] и электротеплового в гетерогенных твердых топливах обусловлены высокой концентрацией пор и трещин, что значительно облегчает развитие пробоя и существенно снижает их электрическую прочность до 1÷100 Ом·см. Кроме того уже на стадии триинга вокруг каналов образуются высокопроводящая область углекислотной за счет нагрева плазмой развивающегося канала, что наряду с плазмой увеличивает его температуру.

#### Список литературы

1. Кучинский Г. С. Частичные разряды в высоковольтных конструкциях. – Л.: Энергия. Ленингр. отд-ние. 1979. – 224 с., ил.
2. Dissado L.A., Fothergill J.C. Electrical degradation and breakdown in polymers/ - London: Peter Peregrinus Ltd., – 1992. – p.601.
3. Носков М. Д. Формирование лапласовских структур в неравновесных условиях. – г. Северск: Изд. СГТИ, 2005. – 218 с.
4. Effect of microvoids on V-t characteristics and tree growth in crosslinked polyethylene\ Yoshimura N., Hammam M.S.A.A., Nishida M., Noto F.\ \ Annual Report Conference of Electrical Insulation and Dielectric Phenomena. – 1978. – pp.342-351.
5. Долгинов А. И. Техника высоких напряжений в электроэнергетике.– М: «Энергия», 1968.– 464 с.
6. Агроскин А.А., Петренко И.Г. Электросопротивление сланцев и углей при нагревании// Изв. АН СССР. ОТН. –1950. –№1. С.89-100.

## ПЛАЗМЕННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ

*О.Г. Волокитин, к.т.н., доц., В.В. Шеховцов, студент  
Томский государственный архитектурно-строительный университет, г. Томск,  
пл. Соляная, 2, тел. (3822) 65-99-42  
E-mail: volokitin\_oleg@mail.ru*

Исследованы основные стадии преобразования тугоплавкого силикатного расплава под действием высококонцентрированных потоков тепловой энергии. В качестве исследуемых тугоплавких силикатсодержащих материалов, температура плавления которых свыше 1900 К, были использованы: зола ТЭЦ г. Северска и отходы горючих сланцев КНР. В процессе получения расплава из этих материалов выделяют несколько стадий фазовых превращений: дегидратация, силикатообразование, гомогенизация и охлаждение со скоростью, предотвращающей процессы кристаллизации. Плазменный нагрев существенно влияет на термические преобразования в материале на всех стадиях обработки. Под действием энергии плазмы на начальной стадии (300-600 К) испаряется свободная вода, дегидратация происходит при резком повышении температуры (термическом ударе). Влага удаляется не только в парообразном, но и в жидком виде. Далее происходит плавление материала (1600-2100 К), при этом растут количество и глубина дефектов кристаллической решетки минералов. В процессе нагрева силикатного расплава его температура увеличивается до 2200-2700 К, при этом расплав под действием высококонцентрированных тепловых потоков гомогенизируется. Газообразование, газовыделение и гомогенизация протекают в интенсивном режиме (расплав кипит). Все процессы силикато- и стеклообразования проходят в одну стадию. В ходе образования расплава изменяется химический состав исходного материала. При образовании расплава происходят процессы плавления и испарения. В результате этих переходов силикатные расплавы обогащаются многовалентными катионами Si, Al, Fe, Ca. При этом электропроводность расплава способствует увеличению его температуры за счет Джоулева нагрева (часть тока проходит по расплаву) рис. 1.

Процесс подачи сырьевых материалов в существующих электроплазменных установках осуществляется путем засыпания золы сверху, в плавильную печь в область горения плазменной дуги. Эксперименты показали, что в этом случае большое количество мелкодисперсных частиц не участвует в процессе плавления. Для исключения этого недостатка разработана электроплазменная установка, имеющая принципиально новую схему подачи сырья. Принцип действия основан на использовании шнекового дозатора, процесс подачи сырья осуществляется с боковой части плавильной печи в область образованного силикатного расплава.

Работа установки основана на взаимодействии высококонцентрированных плазменных потоков с сырьем. Установка содержит плазмотрон 1, под которым размещена водоохлаждаемая плавильная печь 3 со сливным желобом 2, смонтированным в верхней ее части. На дне плавильной печи 3 установлен графитовый электрод 4, соединенный с положительным полюсом источника питания постоянного тока и являющийся анодом плазмотрона 1. Катод плазмотрона 1 соединен с отрицательным полюсом источника питания постоянного тока.

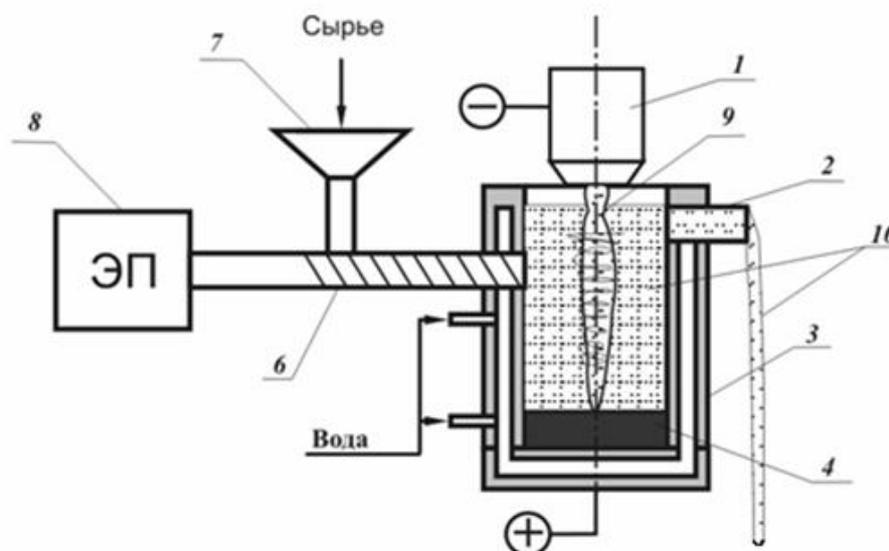


Рис. 1 Экспериментальная установка для получения высокотемпературных силикатных расплавов:

- 1 – генератор плазмы; 2 – сливной желоб; 3 – водоохлаждаемая плавильная печь; 4 – графитовый анод; 6 – шнековый дозатор; 7 – загрузочный бункер; 8 – электропривод; 9 – плазменная дуга; 10 – силикатный расплав.

Через сливной желоб 4 осуществляется выход расплава. В отверстие корпуса плавильной печи 3 вмонтирован шнековый питатель 6. Шнековый питатель 6 соединен с загрузочным бункером 7 для подачи порошкообразного сырья в зону расплава плавильной печи 3 и приводится во вращение электроприводом 8. Между анодом 4 и катодом плазмотрона 1 инициируется поток низкотемпературной плазмы 9. Под действием высокой температуры плазменного потока (3000-5000 К) сырье плавится, после чего происходит гомогенизация расплава. Далее, частицы подаваемого сырья, смешиваются с высокотемпературным силикатным расплавом и равномерно расплавляются. Кроме того, такого рода подача сырья позволяет исключить потерю мелкодисперсных частиц, выдуваемых потоком низкотемпературной плазмы. Все это позволяет поддерживать однородность и низкую вязкость расплава по всему объему печи.

На последней стадии, при охлаждении и твердении расплава происходит повышение вязкости и как результат – формирование стекловидного материала за счет наличия в составе исходного материала значительного количества  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Содержание аморфной фазы достигает 90 % объема материала. Следовательно, из полученного плазмохимическим способом алюмосиликатного расплава с последующим его распылом в волокна можно получить минеральную вату и изделия на ее основе, обладающие повышенными эксплуатационными свойствами, с высокими физико-механическими и теплотехническими показателями, обладающие долговечностью. Это связано с содержанием в составе, полученных алюмосиликатных стекол  $\text{SiO}_2$  (52-64%) и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (19-26%), влияющих на значение модуля кислотности, полученного минерального волокна  $M_K = (7-10)$ .

Работа частично поддержана грантом Президента РФ МК-2330.2013.8

## **ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОЙ ОБРАБОТКИ НА ЭВОЛЮЦИЮ ФАЗОВОГО СОСТАВА И ДЕФЕКТНОЙ СУБСТРУКТУРЫ РЕЛЬСОВОЙ СТАЛИ ПРИ УСТАЛОСТИ**

*В.А. Гришунин, аспирант, В.Е. Громов, д.ф.-м.н., проф., С.В. Коновалов, к.т.н., доцент, И.А. Комиссарова, студент*  
*Сибирский государственный индустриальный университет,*  
*654007, Новокузнецк, ул. Кирова, д.42,*  
*тел. (3843) 46-22-77*  
E-mail: gromov@physics.sibsiu.ru

Контактно-усталостные повреждения, развивающиеся в поверхностных слоях, являются одной из основных причин выхода из строя рельсов при эксплуатации. В последние годы в связи с ростом интенсивности железнодорожного движения, увеличением нагрузок на ось проблема становится более сложной. Одним из методов модифицирования поверхностных слоев, приводящих к возрастанию усталостного ресурса нержавеющей сталей различных структурных классов, является электронно-пучковая обработка. Для установления оптимальных режимов такой обработки, обеспечивающих повышение эксплуатационных свойств рельсов, необходимо знание механизмов и закономерностей формирования и эволюции структурно-фазовых состояний и дефектной субструктуры поверхностных слоев в разном исходном состоянии при многоциклового усталости.

Целью доклада являлся анализ закономерностей изменения фазового состава и дефектной субструктуры, происходящего в условиях электронно-пучковой обработки и усталостного нагружения в рельсовой стали с перлитной и мартенситной структурой.

Образцы рельсовой стали Э76Ф состава (вес. %): (0,76)C; (0,1)V; (0,4)Si; (0,95)Mn; до 0,025 S; до 0,025 P; до 0,02 Al были разделены на 2 партии. Первая партия после термической обработки (нагрев до 900 °С, выдержка 2 часа и охлаждение с печью) имела поликристаллическую структуру, представленную преимущественно зернами перлита пластинчатой морфологии. В небольшом количестве присутствовали зерна структурно-свободного феррита и псевдоперлита. Вторая партия образцов была получена путем облучения на установке СОЛО (ИСЭ СО РАН, д.ф.-м.н., проф. Ю.Ф. Иванов) лицевой поверхности части образцов первой партии пучками электронов по режиму: плотность энергии пучка 30 Дж/см<sup>2</sup>, длительности импульса 50 мкс, число импульсов 3, частота следования 0,3 Гц. Было установлено, что разрушение образцов обеих партий наступало при ~200 тысячах циклов нагружения. Электронно-пучковая обработка в указанном режиме сформировала мартенситную структуру преимущественно пакетной морфологии в слое глубиной 12-15 мкм. Анализ структурно-фазовых состояний и дислокационной субструктуры проводился методами просвечивающей электронной микроскопии тонких фольг на расстоянии ~10 мкм от поверхности и в слое, прилегающем к поверхности обработки.

После термообработки скалярная плотность дислокаций в ферритных пластинах зерен перлита составляет  $\sim 2,8 \cdot 10^{10}$  см<sup>-2</sup>. ПЭМ анализ структуры перлита стали выявил наличие изгибных экстинкционных контуров, свидетельствующих об изгибе-кручении кристаллической решетки и дальнедействующих полях напряжений. Контур начинаются на границе раздела цементит-феррит и причиной

их появления является, очевидно, несовместность пластической деформации данных фаз.

Электронно-пучковая обработка привела к формированию в поверхностном слое структуры ячеистой и дендритной кристаллизации, образованной пакетным мартенситом с размерами кристаллов менее 100 нм и скалярной плотностью дислокаций  $\sim 10^{11}$  см<sup>-2</sup>. В слое, прилегающем к лицевой поверхности усталостно разрушенного образца, скалярная плотность дислокаций увеличилась до  $4 \cdot 10^{10}$  см<sup>-2</sup>. При этом повысилась степень неоднородности распределения дислокаций, а именно: скалярная плотность дислокаций вблизи пластин цементита стала в 1,5 раза выше, чем в объеме пластин феррита. Усталостные испытания до разрушения привели к многократному снижению ширины изгибных экстинкционных контуров с 235 нм до 65 нм и, следовательно, к соответствующему увеличению внутренних полей напряжений. В слое, расположенном на глубине  $\sim 10$  мкм от лицевой поверхности образца, наблюдается разрушение пластин цементита перлитных колоний, осуществляемое разрезанием движущимися дислокациями, их растворение местах контакта с дислокациями. Разрушение пластин цементита сопровождается формированием в объеме зерен перлита фрагментированной структуры (размеры фрагментов  $0,5 \div 1,0$  мкм). Это приводит к уменьшению скалярной плотности дислокаций, поскольку границы фрагментов являются для них стоками. Разрушение пластинчатого перлита сопровождается увеличением амплитуды внутренних напряжений и плотности концентраторов напряжений. Измеряя поперечные размеры изгибного контура по мере удаления от источника напряжений, были выявлены профили поля напряжений в плоскости фольги. Видно, что с увеличением расстояния от источника напряжений ширина контура увеличивается, то есть снижается амплитуда напряжений.

Было установлено, что наиболее узкие изгибные контуры экстинкции формируются вблизи частиц цементита, расположенных на субграницах ( $h \approx 5 \div 10$  нм), далее следует расположить оборванные субграницы ( $h \approx 30$  нм), глобулярные частицы цементита в ферритных зернах ( $h \approx 40$  нм), пластины цементита в перлитной колонии ( $h \approx 130$  нм). То есть наиболее опасными источниками полей напряжений в структуре феррито-перлитной стали, приводящими к зарождению очагов усталостного разрушения, являются межфазовые границы раздела ферритной матрицы и частиц цементита.

Усталостные испытания привели к существенному увеличению в поверхностном слое размерной неоднородности кристаллов пакетного мартенсита. При средних поперечных размерах кристаллов  $\sim 80$  нм реальные размеры изменяются в пределах от 25 до 200 нм. Если учесть, что в исходном до усталостного нагружения состоянии их размеры не превышали 100 нм, то можно считать, что усталостное разрушение приводит к модификации структуры пакетного мартенсита путем разрушения малоугловых границ, разделяющих кристаллы.

Для слоя, расположенного на глубине 10-15 мкм, усталостные испытания также приводят к увеличению размерной неоднородности кристаллов пакетного мартенсита (его поперечные размеры меняются в пределах 50-150 нм). Отмечена миграция границ зерен, что проявляется в присутствии высоконеравновесных извилистых границ. Особенностью этого слоя стали является высокий уровень напряжений и наличие микротрещин, в устье которых отмечается большое количество изгибных экстинкционных контуров. Так, если в среднем по данному слою плотность изгибных экстинкционных контуров ненамного превышает

плотность контуров поверхностного слоя и составляет  $1,4 \cdot 10^3 \text{ см}^{-2}$  (при средней толщине контура  $\sim 67 \text{ нм}$ ), то вблизи трещины данные структурные характеристики внутренних полей напряжений таковы:  $\sim 4 \cdot 10^3 \text{ см}^{-2}$  и  $55 \text{ нм}$ , соответственно. Минимальная толщина контура фиксируется у границы трещины, максимальная – на противоположном от устья трещины участке.

Составляя эволюцию перлитной и мартенситной структур приповерхностного слоя толщиной  $\sim 10 \text{ мкм}$  в условиях усталостного нагружения, можно констатировать, что амплитуда внутренних полей напряжений в зернах перлита выше, однако процесс трещинообразования в мартенсите развивается интенсивнее, что подтверждает известное положение – чем прочнее материал, тем он более склонен к хрупкому разрушению.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 г.г.» (Соглашение № 14.В37.21.0071).

### ИССЛЕДОВАНИЕ ГЛУБИНЫ ПРОНИКНОВЕНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ ПУЧКА В ВОДЕ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ПАРАМЕТРОВ ВАКУУМНОГО ДИОДА УСКОРИТЕЛЯ «АСТРА – М» И СООБЩАЕМОЙ ЭНЕРГИИ

*Д.Ю. Колоколов, м.н.с., А. В. Добижя, студент гр. 4ТМ21*

*Томский политехнический университет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30  
тел.(3822)-444-555*

E-mail: [bizh@sibmail.com](mailto:bizh@sibmail.com)

В последнее время промышленностью широко используются радиационные технологии. Одним из видов источников излучения для радиационных технологий является частотный наносекундный ускоритель электронов. Спектр применения данных ускорителей очень широк. Их используют, начиная с очистки сточных вод, и кончая стерилизацией фармацевтических препаратов. При обработке водных растворов ионизирующим излучением, в нашем случае – импульсным электронным пучком, необходимо знать распределение поглощённой дозы в объёме образца. Это необходимо выяснять, потому что при различных режимах облучения, существует вероятность возникновения областей, в которых локальная поглощённая доза будет значительно отличаться от средней поглощённой дозы образца. С помощью полученного распределения поглощённой дозы появляется возможность учитывать данные эффекты.



Рисунок 1. Внешний вид ускорителей электронов «ТЭУ» (слева) и «Астра-М» (справа)

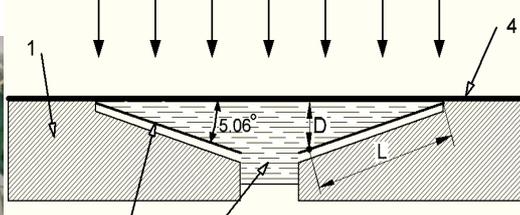


Рисунок 2. Схема измерения поглощенной дозы электронного пучка: 1) корпус камеры, 2) дозиметрическая пленка, 3) жидкость, 4) алюминиевая фольга

С целью оптимизации и повышения производительности обработки водных растворов были проведены исследования глубины проникновения (проекторных пробег) электронов сильнофокусированного импульсного электронного пучка в объёме слоя

воды при различных параметрах вакуумного диода. В качестве экспериментальной установки использовались ускорители электронов «Астра – М» [1] и «ТЭУ – 500» [2] (рис. 1).

Характеристики импульсного электронного пучка данных ускорителей изложены в таблице 1.

Таблица 1.

*Технические характеристики экспериментальных установок*

Параметры	Ускоритель	
	«ТЭУ – 500»	«Астра – М»
<i>Ускоряющее напряжение</i>	до 500 кВ	до 500 кВ
<i>Энергия пучка</i>	40 Дж	до 14 Дж
<i>Длительность импульса на полувысоте</i>	60 нс	150 нс

В данной работе использовался пробегный реактор, изготовленный по работе [2]. Реактор и схема измерения дозы изображены на рисунке 2.

В алюминиевом корпусе реактора – 1 вырезано коническое углубление под углом  $5^\circ$ , на поверхность которого надёжно закрепляется дозиметрическая плёнка – 2. Основание конуса закрывается алюминиевой фольгой – 4, толщиной 10 мкм и в образовавшуюся полость вливается вода – 3.

После облучения электронным пучком, реактор разбирался, а плёнка «ПОР» фотографировалась. Внешний вид одной из облученных плёнок «ПОР» в реакторе приведён на рисунке 3. В этом случае было произведено 20 импульсов на ускорителе «Астра – М» (120 Дж). Из рисунка видно, что при данной сообщенной дозе, дозиметрическая плёнка изменила свой цвет в секторе *a*. То есть, основная часть электронов пучка проходит через соответствующий слой воды и взаимодействует с дозиметрической плёнкой «ПОР» в секторе *a* (рис. 3). Нужно отметить, что потемнение имеет градиентный характер. Кромка плёнки окрашена сильнее по сравнению с размытой границей. По-видимому, остальная часть более энергетичных электронов проходит ещё большие слои воды, но переданной плёнке «ПОР» энергии не достаточно, чтобы она изменила свой цвет. Отсутствие изменения цвета в зоне *b* обуславливается малой величиной сообщенной дозы более энергетичными электронами, в то время как уверенно измеряемое изменение цвета дозиметрической плёнки «ПОР» начинается с поглощенной дозы равной 5,3 кГр. Вследствие этого эти более энергетичные электроны остаются незарегистрированными.

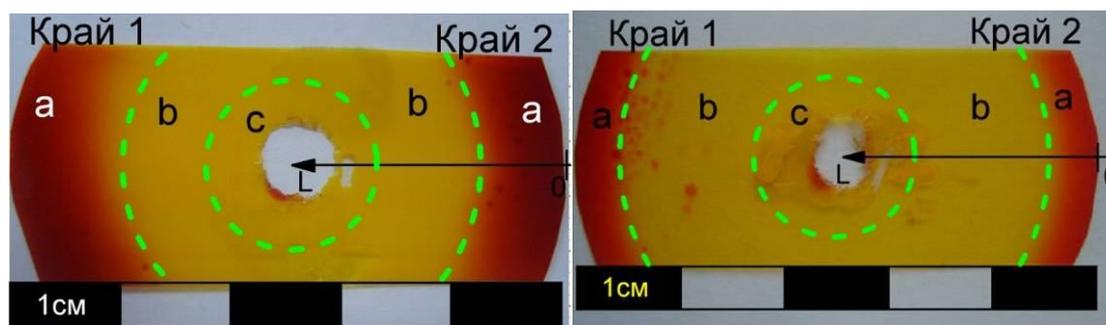


Рисунок 3. Внешний вид пленки «ПОР» после облучения электронным пучком (120 Дж, S=24мм)

Рисунок 4. Внешний вид пленки «ПОР» после облучения электронным пучком (300 Дж, S=19мм)

Для определения реальной глубины проникновения ускоренных электронов в воде, преодолеваемой незарегистрированными высокоэнергетичными электронами в данном реакторе, необходимо повысить передаваемую энергию, поглощаемую дозиметрической плёнкой. В результате увеличится поглощённая доза, сообщаемая дозиметрической плёнке «ПОР», что приведёт к расширению окрашиваемой зоны, причем до такого значения L, которому соответствует значение D для электронов с максимальной энергией. В следующем эксперименте было произведено 10, 50 и 100 импульсов с переданной энергией 60, 300 и 600 Дж соответственно.

Таблица 2.

*Результаты исследования*

Ускоритель и режим работы	Сообщенная энергия*, Дж	S, мм	Край плёнки	Глубина, мм	Максимальная энергия электронов**, кэВ
«Астра-М» №1	60	24	1	0,31	160
			2	0,45	200
«Астра-М» №1	300	24	1	0,45	200
			2	0,53	220
«Астра-М» №1	600	24	1	0,45	200
			2	0,53	220
«Астра-М» №2а	120	24	1	0,53	220
			2	0,09	75
«Астра-М» №2б	120	24	1	0,40	190
			2	0,40	190
«Астра-М» №3	120	24	1	0,49	210
			2	0,36	170
«Астра-М» №4	300	19	1	0,8	295
			2	0,77	285
«ТЭУ-500»	120	–	1	0,71	270
			2	0,58	230

\* – энергия, измеренная с помощью калориметра.

\*\* – энергия электронов, рассчитанная по [3] с использованием полученных результатов на пробном реакторе.

К вышеперечисленным экспериментам были проведены дополнительные эксперименты на импульсном ускорителе «Астра – М» с изменёнными параметрами вакуумного диода и импульсном ускорителе «ТЭУ – 500».

В одном из экспериментов на импульсном ускорителе «Астра – М» было решено изменить межэлектродное расстояние  $S$  с целью выявления зависимости распределения электронов по энергиям от параметров вакуумного диода. В результате расстояние  $S$  от катода до фольги было уменьшено с 24 мм до 19 мм.

Результаты проведенных экспериментов и расчётов определения максимальной энергии электронов в сильноточном электронном пучке приведены в таблице 2.

Режимы работы ускорителя «Астра – М» №1, №2, №3 и №4 отличаются следующими параметрами: тип катода, межэлектродное расстояние, ускоряющее напряжение. В связи с организационными недочётами, некоторые данные о вышеперечисленных параметрах для каждого режима работы отсутствуют.

Из таблицы 2 и рисунка 4 видно, что электронный пучок не однороден. Максимальный пробег электронов, полученный на ускорителе «Астра – М» при  $S=24$  мм составляет 0,53 мм (энергия электронов 220 кэВ), а при  $S=19$  мм составляет 0,8 мм (энергия электронов 295 кэВ). На ускорителе «ТЭУ – 500» составляет 0,71 мм (энергия электронов 270 кэВ). То есть, при обработке водных растворов на импульсном ускорителе «Астра – М» глубина слоя не должна превышать 0,8 мм, а в случае «ТЭУ – 500» не должна превышать 0,7 мм.

Этой работой мы показываем существование явной зависимости распределения электронов по энергиям от параметров генератора и вакуумного диода.

Возможно, результаты, полученные с помощью вышеприведённой методики, включают в себя системную ошибку, для исключения которой планируется проведение исследования распределения поглощённой дозы другим методом, а именно, методом поглощения (замещение водного раствора алюминиевой фольгой), и сравнение полученных результатов.

### Список литературы

1. И. С. Егоров, Г. Е. Ремнёв и др. Частотный импульсный электронный ускоритель для радиационной технологии. Тезисы докладов 8-ой Международной конференции «Ядерная и радиационная физика». – Алматы: Изд-во: ИЯФ НЯЦ РК, 2011. – С. 549-555.
2. Пушкарев А. И., Сазонов Р.В. Исследование распределения энергии сильноточного импульсного электронного пучка по глубине слоя воды // Известия Томского политехнического университета. - 2007. - Т. 311. - № 2 – 2007. - С. 51-54.
3. Беспалов В. И. Взаимодействие ионизирующих излучений с веществом. Учебное пособие // – Томск, 2007. – 367с.

## АКУСТИЧЕСКАЯ ДИАГНОСТИКА ДАВЛЕНИЯ В ОБЛАСТИ ПОГЛОЩЕНИЯ МОЩНЫХ ИОННЫХ ПУЧКОВ

*М.С. Костень<sup>1</sup>, В.В. Осипов<sup>1</sup>, И.П. Хайлов<sup>2</sup>*

*Научный руководитель: д. ф.-м. н. Пушкарев А.И<sup>2</sup>*

*<sup>1</sup> МАОУ Гимназия №13*

*Россия, 634063, Томск, ул. С. Лазо, 26/1*

*<sup>2</sup> Национальный исследовательский Томский политехнический университет*

*Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050*

*e-mail:kosten767@gmail.com*

Представлена акустическая диагностика плотности энергии импульсного ионного пучка. Тестирование диагностики проведено на ускорителе ТЕМП-4М в режиме формирования двух импульсов: первый, плазмообразующий – отрицательный (300–500 нс, 100–150 кВ), второй, генерирующий – положительный (150 нс, 250–300 кВ). Состав пучка: ионы углерода (85%) и протоны, плотность энергии 0.2–3 Дж/см<sup>2</sup> (для разных диодов). Диагностика была применена при исследовании мощного ионного пучка, формируемого ионным диодом с самоизоляцией. Использование диагностики позволяет измерять плотность энергии пучка в диапазоне 0.05–5 Дж/см<sup>2</sup> при отсутствии процессов эрозии и абляции на мишени.

Воздействие пучков заряженных частиц на металлы и сплавы инициирует в них термические, термомеханические и диффузионные процессы, что приводит к их структурным и фазовым превращениям. В результате изменяются свойства материалов, такие как твердость, прочность, износостойкость, и повышаются эксплуатационные характеристики изделий. Концентрация ионов в импульсных ионных пучках гигаваттной мощности не превышает 10<sup>12</sup> см<sup>-3</sup>, и основным фактором, определяющим изменение свойств изделия, является тепловое воздействие, а не имплантация ионов. Поэтому для контроля и оптимизации режима обработки изделий мощным ионным пучком (МИП) необходимо регистрировать, прежде всего, плотность энергии ионного пучка и однородность пучка по сечению.

Для измерения плотности энергии ионного пучка используют тепловизионную диагностику [1]. Но длительное время охлаждения мишени после облучения ионным пучком не позволяет контролировать режим работы диодного узла при большой частоте следования импульсов. При поглощении ионного пучка в мишени он теряет энергию, потери этой энергии создают в мишени температурное поле. Возникающие вследствие этого термоупругие напряжения формируют акустические колебания, причем форма этой волны соответствует распределению плотности энергии МИП в поперечном сечении. Акустическая диагностика широко применяется для оперативного контроля плотности энергии сильноточного электронного пучка [2]. Цель выполненной работы – разработка акустической диагностики параметров импульсного ионного пучка.

### 1. Экспериментальный стенд

Исследования проведены на ускорителе ТЕМП-4М [3] в режиме формирования двух импульсов: первый – отрицательный (300–500 нс, 100–150 кВ), второй – положительный (150 нс, 250–300 кВ). Состав пучка: ионы углерода (85%) и протоны, плотность энергии на мишени 0.2–3 Дж/см<sup>2</sup> (для разных диодов),

частота следования импульсов 5–10 импульсов/мин. Для генерации МИП используется фокусирующий диод с магнитной самоизоляцией со взрывоэмиссионным катодом.

Методика эксперимента заключалась в том, что непосредственно в зону пролета МИП помещается мишень в виде шинки прямоугольного сечения, которая располагается перпендикулярно движению частиц. На одном конце шинки закрепляется пьезоэлектрический датчик, другой конец имеет конусообразную форму для затухания колебаний, распространяющихся в противоположную сторону от датчика. Пьезодатчик расположен между шинкой и конусом, причем конус также предназначен для гашения колебаний, прошедших сквозь датчик. Таким образом, если предположить, что в конусах производится полное гашение сигнала, то через датчик пройдет только полезный сигнал. Упрощенная схема установки датчика приведена на Рис. 1.

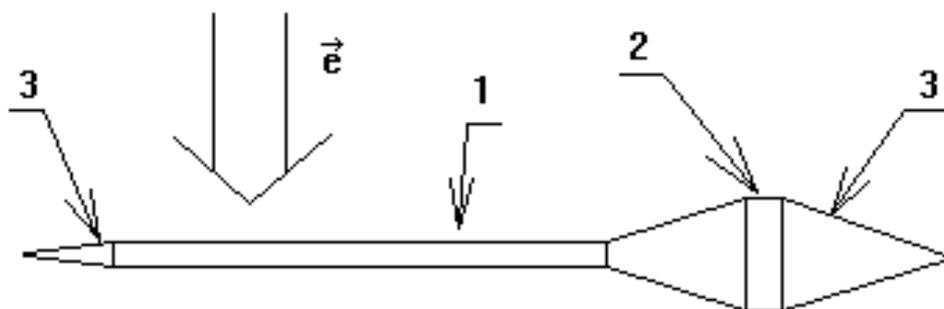


Рис. 1. Схема генерации и регистрации звуковых волн, формируемых МИП. 1-мишень, 2-пьезодатчик, 3-гасящие конуса.

В качестве мишени в эксперименте использовали медный провод прямоугольного сечения 2×7 мм. Провод помещали в камеру ускорителя, зажимая между двумя резиновыми уплотнениями. Таким образом, кроме вакуумного уплотнения, устранялось контактирование провода с камерой ускорителя, которое могло привести к различным акустическим шумам, например, от вибрации вакуумного насоса, и.т.п. Пучок ионов направлялся на шинку. Так как при взаимодействии пучка и мишени колебания распространяются по проводу в обе стороны от места попадания ионов, то их необходимо развести по времени, что достигалось увеличением длины провода, выходящего из камеры с противоположной, относительно датчика, стороны. С целью уменьшения наводок, вызванных увеличением потенциала мишени при попадании на нее ионов, мишень и шинку заземляли.

### 3. Калибровка пьезодатчика методом падающей массы

Для перевода сигнала, поступающего с пьезодатчика, в единицы давления, необходимо знать чувствительность датчика. Для калибровки мы использовали метод падающей массы [4].

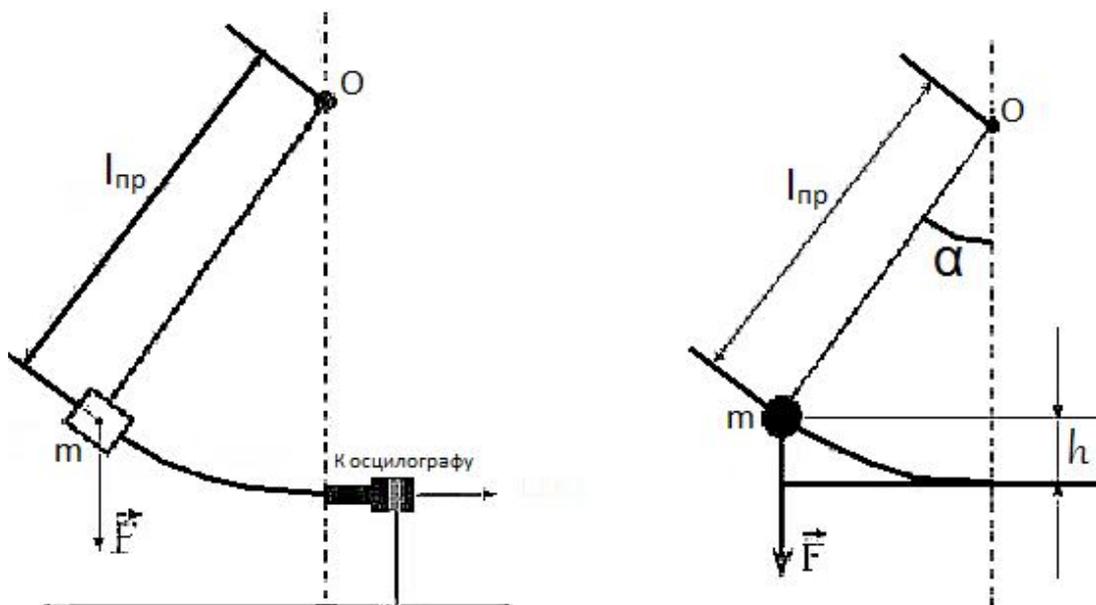


Рис. 2. Схема калибровки акустической диагностики

Количественно пьезоэффект характеризуют пьезомодулем  $d$ :

$$d = \frac{q}{F} = \frac{C \cdot U(t)}{F(t)} \quad (1)$$

где  $q$  — возникающий заряд,  $F$  — модуль деформирующей силы,  $C$  — емкость пьезоэлектрического преобразователя,  $U(t)$  — регистрируемая разность потенциала на электродах пьезодатчика.

Сила, действующая на пьезодатчик, связана с регистрируемым напряжением соотношением:

$$F(t) = \frac{C \cdot U(t)}{d} = kU(t), \quad (2)$$

где  $k$  — коэффициент чувствительности пьезодатчика, Ньютон/В.

Тогда коэффициент чувствительности пьезодатчика равен:

$$k = \frac{F(t)}{U(t)} = \frac{a \cdot m}{U(t)} = \frac{m \cdot \Delta v}{U \cdot \Delta t} \quad (3)$$

где  $a$  — ускорение,  $m$  — масса груза,  $\Delta v$  — изменение скорости груза за время  $\Delta t$ .

При калибровке пьезодатчика подвешенный на нити груз падает с высоты  $h$ , ударяясь о плоскость торца датчика (см. Рис. 2). Скорость груза при этом меняется от максимальной до нуля и изменение скорости в соотношении (3) равно скорости груза в нижней точке. Ее можно определить из закона сохранения энергии:

$$0.5mv^2 = mgh$$

где  $g = 9.81 \text{ м/сек}^2$  — ускорение свободного падения.

Тогда из соотношения (3) получим:

$$k = \frac{m \cdot \sqrt{2gh}}{U \cdot \Delta t}$$

В общем случае, при изменении регистрируемого напряжения:

$$k = \frac{m \cdot \sqrt{2gh}}{\int U(t)dt}; \quad [k] = \frac{кг \cdot м}{В \cdot сек^2} = \frac{Ньютон}{В} \quad (4)$$

На Рис. 3 показаны характерные сигналы с пьезодатчика, полученные при калибровке методом падающей массы.

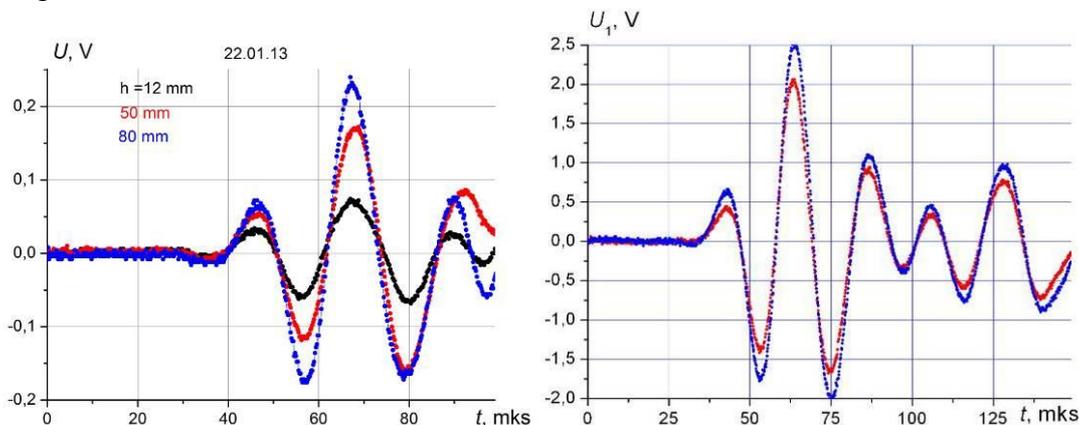


Рис. 3. Сигнал с пьезодатчика при калибровке (а) и при облучении МИП (б)

Результаты расчетов сведены в таблицу 1.  
Данные для расчетов: масса груза 50 грамм

h, мм	Интеграл U, В·сек	к, Ньютон/В
12	$0.43 \cdot 10^{-6}$	$11.2 \cdot 10^4$
12	$0.57 \cdot 10^{-6}$	$8.5 \cdot 10^4$
12	$0.6 \cdot 10^{-6}$	$8.1 \cdot 10^4$
49	$0.99 \cdot 10^{-6}$	$9.8 \cdot 10^4$
49	$1.3 \cdot 10^{-6}$	$7.5 \cdot 10^4$
80	$1.6 \cdot 10^{-6}$	$7.8 \cdot 10^4$
80	$3.6 \cdot 10^{-6}$	$3.5 \cdot 10^4$
Среднее значение		$8 \cdot 10^4$

При поглощении МИП в мишени возникает область локального нагрева. Из-за большой скорости нагрева процесс диссипации можно рассматривать как адиабатический. В этом случае возникает область повышенного давления, которая формирует акустические колебания. Величина давления равна:

$$P(t) = \frac{F(t)}{S} = \frac{kU(t)}{S} = \frac{8 \cdot 10^4 U(t)}{S} = 2.3 \cdot 10^8 U(t), Pa/V \quad (5)$$

где  $S$  – площадь облучения шинки ионным пучком, равная  $7 \text{ мм} \times 50 \text{ мм} = 350 \text{ мм}^2 = 3.5 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$ .

На Рис. 4 показаны расчетные по соотношению (5) и по данным рисунка 3б значения максимального давления в медной мишени в области поглощения МИП.

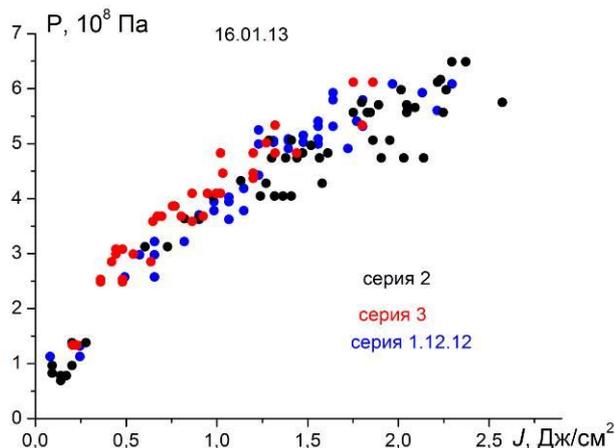


Рис. 4. Зависимость давления в области поглощения МИП от плотности энергии МИП

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках научного проекта № 14.132.21.1435.

#### Список литературы

1. Исакова Ю.И., Пушкарев А.И. Хайлов И.П. Тепловизионная диагностика мощных ионных пучков // ПТЭ, 2013 (принята в печать).
2. Pushkarev A., Isakova J., Kholodnaya G., Sazonov R. Sound Waves Generated Due to the Absorption of a Pulsed Electron Beam //Advances in Sound localization, chapter 12, pp. 199-223 - ISBN 978-953-307-581-5 - Vienna: INTECH, 2011.
3. Pushkarev A.I., Isakova Yu.I. Surface and Coatings Technology 2012. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2012.05.094.
4. Исаакович Р.Я. Технологические измерения и приборы.-М.: Недра, 1979.-344 с.

#### **БЫСТРЫЕ ЕМКОСТНЫЕ НАКОПИТЕЛИ НА ОСНОВЕ ККС И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В ВЫСОКОВОЛЬТНОЙ ИМПУЛЬСНОЙ ТЕХНИКЕ**

*Лавринович И.В.<sup>1</sup>, Федущак В.Ф.<sup>2</sup>, Эрфорт А.А.<sup>1</sup>*

*<sup>1</sup> Институт сильноточной электроники СО РАН*

*634055, г.Томск, пр-т Академический 2/3*

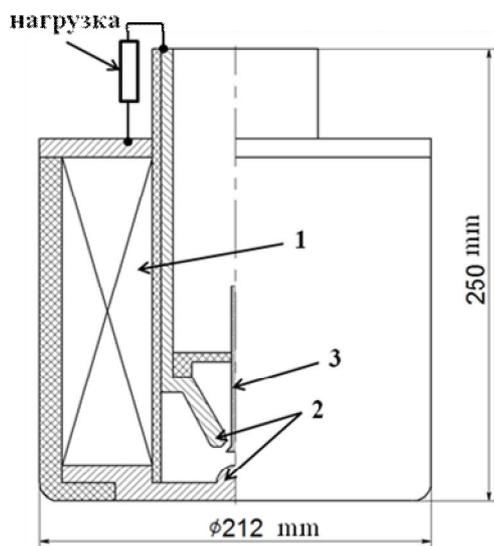
*<sup>2</sup> Объединенный институт высоких температур РАН*

*125412, г. Москва, ул. Ижорская, д.13, стр.2*

В настоящее время, является актуальной проблема построения компактных сильноточных генераторов с временем нарастания тока порядка 100 нс. Одним из путей решения данной задачи, на наш взгляд, является создание высоковольтных емкостных накопителей, обладающих высокой скоростью вывода энергии. Такими накопителями являются конденсаторно-коммутаторные сборки (ККС), разрабатываемые в ИСЭ СО РАН [1,2]. В основе данных разработок лежит принцип конструктивного объединения двух основных элементов: конденсатора (накопителя

энергии) и газового разрядника (коммутатора), так чтобы их суммарная индуктивность была минимальной.

Разработанные ККС по способу расположения коммутаторов можно разделить на два типа: с внутренней коммутацией (рис.1) и с наружной коммутацией (рис.2). В сборках с внутренней коммутацией используется газовый разрядник тригatronного типа, управляемый по принципу искажения поля. Коммутация происходит по одному искровому каналу. В сборках с наружной коммутацией применяется многоканальный многоззорный разрядник атмосферного давления, аналогичный разряднику, описанному в [3]. Сборки с наружной коммутацией имеют меньшую индуктивность, благодаря чему способны развивать токи большей амплитуды на низкоиндуктивной нагрузке, однако они имеют большие размеры и массу.

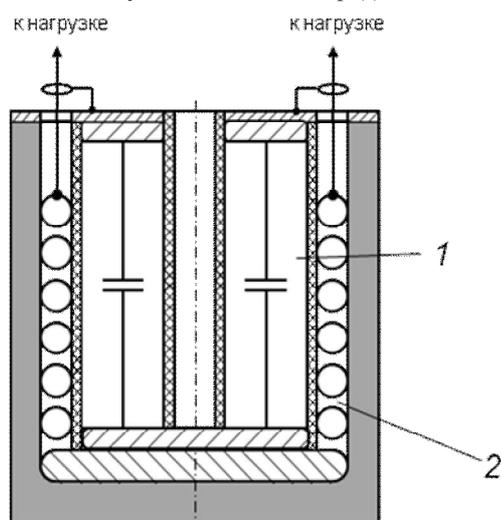


а)



б)

Рис.1. Эскиз конструкции ККС с внутренней коммутацией (а) и фотография ККС HSEIcap 80-0.25. На рисунке: высоковольтный импульсный конденсатор (1), основные (2) и запускающий (3) электроды газового разрядника.



а)



б)

Рис.2. Эскиз конструкции ККС с наружной коммутацией (а) и фотография ККС HSEIcap 100-0.2. На рисунке: высоковольтный импульсный конденсатор (1) и многоканальный многоззорный разрядник (2).

В таблице представлены параметры некоторых разработанных ККС, нашедших применение в составе высоковольтных импульсных генераторов для различных электрофизических нагрузок. Высокие выходные и удельные энергетические параметры позволяют использовать данные ККС при построении компактных импульсных генераторов различной конфигурации.

Таблица 1.

*Параметры разработанных конденсаторно-коммутаторных сборок и генераторы, в которых они применяются.*

Название ККС	НСЕIcap 50-0.1	НСЕIcap 50-0.25	НСЕIcap 100-0.1	НСЕIcap 100-0.2	НСЕIcap 80-0.25
Номинальное напряжение, кВ	50	50	100	100	80
Емкость, мкФ	0,1	0,25	0,1	0,2	0,25
Индуктивность, нГ	16	16	35	20	32
Расположение коммутатора	внутр.	внутр.	внутр.	наружн ый	внутр.
Габаритные размеры, мм	Ø150x175	Ø150x175	Ø200x210	Ø300x250	Ø212x250
Масса сборки, кг	6	6,5	10,5	50	15
Энергозапас, Дж	125	312,5	500	1000	800
Удельная энергия, Дж/кг	20,8	48	48	20	53
Максимальный ток, кА	70	100	100	200	150
Время нарастания (Т/4), нс	65	100	100	120	150
Генераторы, в которых использовались ККС (количество ККС)	Flash[4](4) [5](4)	[6](4) МИНИ[7] (4)	[1] (10)	[8] (1)	KING[9](4)

Генераторы, в которых применялись указанные в таблице ККС можно разделить на два типа: без трансформации напряжения и с трансформацией напряжения с помощью линейного импульсного трансформатора.

В генераторах первого типа реализуется параллельное включение нескольких ККС на общую передающую линию и низкоимпедансную нагрузку, что позволяет генерировать в нагрузке ток амплитудой сотни кА с временем нарастания менее 150 нс [6,7,9]. Генераторы с такими параметрами применимы для работы на различные электрофизические нагрузки, такие как газовые, плазменные и проволочные лайнеры или плазменный фокус, требующие больших амплитуд и скоростей нарастания тока. Относительно небольшие габариты и вес генераторов, построенных на базе ККС, позволяет использовать их в качестве компактных лабораторных установок для моделирования поведения вещества в экстремальных условиях: при больших удельных энергетических воздействиях, в сильных магнитных полях, при высокой плотности и температуре. При этом генераторы

могут использоваться не только для создания указанных экстремальных условий, но и для диагностики самих процессов, протекающих в этих экспериментах. Примером такого диагностического оборудования служит целый ряд х-пинч генераторов [6-9], построенных с использованием ККС.

Ко второму типу высоковольтных импульсных генераторов, в которых ККС нашли применение в качестве первичных емкостных накопителей, относятся генераторы, построенные на основе линейного импульсного трансформатора (ЛИТ). Использование быстрых ККС при построении генераторов такого рода дает ряд преимуществ по сравнению с медленными первичными накопителями. Относительно небольшая длительность разряда ККС (сотни наносекунд), позволяет уменьшить сечение сердечников ЛИТ, что уменьшает массу и габариты импульсного трансформатора. Также снижается длительность воздействия на изоляцию вторичного витка и выходных узлов импульсного трансформатора и нагрузки, что также ведет к уменьшению размеров генератора. Наконец, в некоторых случаях применение быстрого первичного накопителя позволяет значительно снизить или вовсе избавиться от дополнительных ступеней сжатия, например жидкостных формирующих линий, которые традиционно используют в мощной импульсной технике.

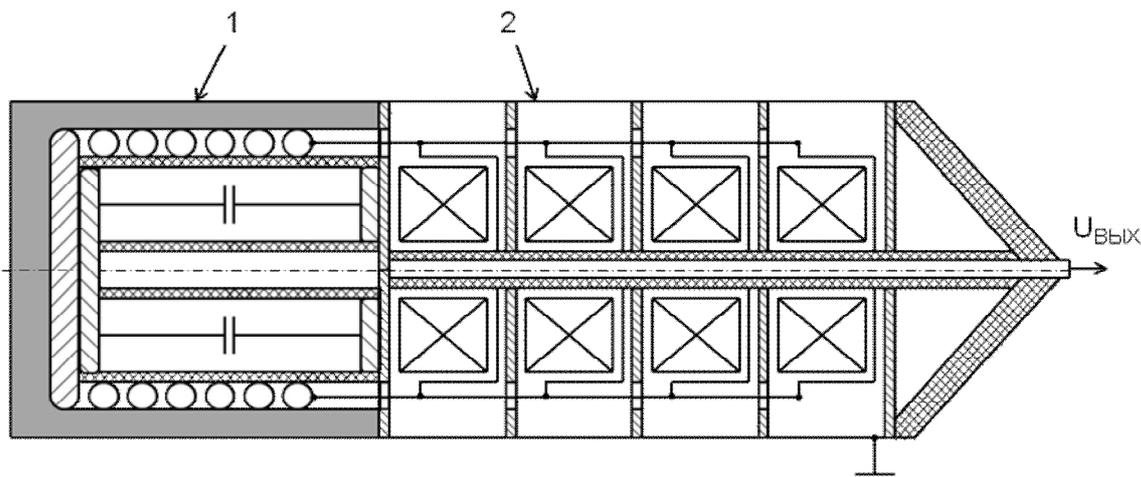


Рис.4. Эскиз предполагаемой конструкции «погружного» генератора для электроимпульсного бурения.

Генератор, построенный по такому принципу, позволил получить на выходе импульс напряжения амплитудой до 750 кВ [4], при работе на высокоомную нагрузку ( $\sim 250$  Ом), и обеспечить ток до 10 кА в режиме короткого замыкания. Такие выходные параметры генератора в совокупности с относительно небольшими размерами и массой открывают перспективу его применения в области электроразрядных технологий, а именно, электроимпульсного бурения горных пород. Данная область применения видится нам наиболее перспективной по нескольким причинам. Во-первых, параметры выходного импульса наилучшим образом подходят для эффективной передачи энергии в рабочий инструмент – искровой канал разряда. Большая амплитуда напряжения в предпробойной стадии позволит увеличить длину искрового промежутка и, соответственно, омическое сопротивление канала разряда. Это позволит с большей эффективностью вкладывать энергию в канал разряда. Во-вторых, в конструкции генератора, построенного на основе ККС и ЛИТ, все внешние элементы заземлены, что облегчает реализацию «погружного» варианта генератора. На рис.3 представлен

эскиз конструкции одного из возможных вариантов исполнения «погружного» генератора для электроимпульсного бурения. Проектные параметры генератора: амплитуда выходного напряжения 400 кВ, ударная емкость генератора 12,5 нФ, внутреннее волновое сопротивление  $\sim 6$  Ом, амплитуда тока в режиме короткого замыкания  $\sim 60$  кА, габаритные размеры  $\varnothing 300 \times 1000$  мм.

#### Список литературы

1. Compact Pulsed Power Generator / V.F. Feduschak, N.V. Zharova, I.V. Lavrinovich et al // Proc. of 15th Int. Symposium on High Current Electronics.-Tomsk, 2008.-P.303-304.
2. Compact Nanosecond Pulse Generator /A.A. Erfort, V.F. Feduschak, I.V. Lavrinovich and N.V. Zharova//Proc. of 16th Int. Symposium on High Current Electronics.-Tomsk, 2010.-P.300-302.
3. Низкоиндуктивные многозачерные разрядники / Бастриков А.Н., Ким А.А., Ковальчук и др. // Изв. вузов. Физика, 1997, т. 40, № 12, с. 5-16.
4. Intense Pulsed X-ray Source for High-Speed Radiography/ V.F. Feduschak, A.A. Erfort, I.V. Lavrinovich et al // Proc. of 15th International Symposium on High Current Electronics.- Tomsk, 2008.-P. 232-233
5. Генерация электронных пучков малой площади с высокой плотностью энергии на установке FLASH 800 / И.В. Лавринович, С.В. Шляхтун, А.А. Эрфорт // Научно-технический сборник «Вопросы атомной науки и техники. Серия: физика радиационного воздействия на радиоэлектронную аппаратуру», В. 1, с.105-106
6. Компактный импульсный генератор для питания рентгенографического источника / Н.А. Ратахин, В.Ф. Федущак, А.А. Эрфорт и др. // Изв. вузов. Физика, 2007, т. 50, № 2, с. 87-92.
7. Источник субнаносекундных импульсов мягкого рентгеновского излучения на основе X-пинча и малогабаритного низкоиндукционного генератора тока / Г.А. Месяц, Т.А. Шелковенко, Г.В. Иваненков и др. // ЖЭТФ, 2010, Т.138, В.1(7), с.1-10
8. Компактный наносекундный импульсный генератор / И.В. Лавринович, А.П. Артемов, Н.В. Жарова и др. // ПТЭ. – 2013. - №1, с.63-66.
9. A small-scale x-pinch-based nanosecond soft x-ray pulse radiograph / A.P. Artyomov, M.G. Bykova, S.A. Chaikovsky et al // Proc. of 17th Int. Symposium on High Current Electronics.-Tomsk, 2012.

#### **ВЛИЯНИЕ СОСТАВА МЕДНЫХ СПЛАВОВ НА ФОРМИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО РЕЛЬЕФА ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ МОЩНОГО ИОННОГО ПУЧКА**

*В.С. Ковивчак, к.ф.-м.н., доц., Т.В. Панова, к.ф.-м.н., доц., К.А. Михайлов, инженер, Е.В. Князев, м.н.с.*

*Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского,  
644077, г. Омск пр. Мира, д. 55а,  
тел. (3812)-644-492*

*E-mail: kvs@univer.omsk.su*

Большинство промышленных сплавов содержат компоненты с отличающимися термодинамическими свойствами. В связи с этим представляет

важным определением влияния летучих компонент сплавов (имеющих высокое давление пара) на формирование поверхностного рельефа при воздействии мощного ионного пучка (МИП). Полученные данные позволят оптимизировать режимы облучения МИП с точки зрения минимизации шероховатости поверхности после облучения, поскольку именно это часто сдерживает применение таких пучков для практического использования. Ранее [1-4] было обнаружено влияние легколетучих примесей на формирование кратеров на поверхности металлов и сплавов при воздействии на них ионного пучка, однако роль легколетучих компонент в формировании рельефа поверхности при облучении МИП до сих пор не изучена.

В настоящей работе исследование выполнено на промышленных медных сплавах:

латунь ЛС 59-1 (37.35-42.2% Zn, 0.8-1.9% Pb, примесей  $\leq 0.75\%$ , ГОСТ 1019-47), бронза БрОС 10-10 (9-11% Sn, 8-11% Pb, примесей  $\leq 0.9\%$ , ГОСТ 613-79), бронза БрАЖ 9-4 (8-10% Al, 2-4% Fe, примесей  $\leq 1.7\%$ , ГОСТ 18175-78) с легкоплавкими и легколетучими компонентами в своем составе – Zn, Pb. Температуры плавления  $T_{пл}$  этих сплавов составили 900 °С, 1024°С, 1040°С, соответственно. Основные термодинамические параметры компонентов и примесей, входящих в исследуемые сплавы представлены в таблице 1 [5].

Таблица 1.

*Основные термодинамические параметры элементов исследуемых сплавов [5]*

Элемент	Удельная теплота испарения, Дж/г	$T_{пл}/T_{кип}, ^\circ\text{C}$	Давление насыщенного пара, Па (Т, °С)
Cu	4752.9	1083/2543	$10^{-2}$ (1018)
Fe	6267	1538/2872	$10^{-4}$ (990)
Sn	2496.6	231.9/2620	$10^{-2}$ (988)
Al	10859	660.2/2520	$10^{-1}$ (1016)
Pb	857.6	327.4/1745	$2 \times 10^2$ (1011)
Zn	1763.5	419.4/906.2	$10^5$ (909)
S	327.4	112.8/444.6	$10^5$ (433)

Образцы в форме дисков диаметром 12 и толщиной 2 мм были отполированы до зеркального блеска. Облучение образцов проводилось на ускорителе ТЕМП протон-углеродным пучком (70%  $C^{+n}$  и 30%  $H^+$ ) с  $E = 300$  кэВ и  $\tau = 60$  нс, в диапазоне плотностей тока  $j=20-150$  А/см<sup>2</sup> с различным числом импульсов облучения  $n$ . Для исследования поверхности использовали растровую электронную микроскопию и рентгеновский микроанализ (JSM-6610LV, “JEOL” с энергодисперсионным анализатором Inca-350).

Исследование необлученных образцов показало, что сплавы ЛС59-1 и БрОС10-10 содержат микровключения Pb, имеющие характерный размер - 3мкм и поверхностную плотность  $2,2 \cdot 10^6$  см<sup>-2</sup> для ЛС59-1 и  $\sim 10$  мкм и  $3,4 \cdot 10^5$  см<sup>-2</sup> для БрОС10-10. Данное явление связано с малой растворимостью Pb в Cu. Поскольку Cu, как основа этих сплавов имеет низкую летучесть, то изменение состава

приповерхностного слоя при воздействии МИП удобно характеризовать величиной ( $R_{X/Cu}$ ), равной отношению содержания (в весовых процентах) исследуемого элемента ( $X=Zn, Pb, Sn, Al, Fe$ ) к содержанию  $Cu$ , которые получены из данных рентгеновского микроанализа.

Таблица 2.

*Соотношение компонентов медных сплавов на поверхности свободной от кратеров при различных режимах облучения.*

Сплав	Л	БрОС	Бронза	
	С 59-1	10-10	БрАЖ 9-4	
Соотношение элементов	$R_Z$	$R_{Sn/Cu}$	R	R
	n/Cu		Al/Cu	Fe/Cu
Исходная поверхность	0,6 3	0,105	0,082	0,025
$j=50 \text{ A/cm}^2, n=1$	0,6 25	0,105	0,082	0,025
$j=100 \text{ A/cm}^2, n=1$	0,6 4	0,104	0,082	0,028
$j=150 \text{ A/cm}^2, n=1$	0,6 65	0,085	0,083	0,029
$j=150 \text{ A/cm}^2, n=3$	0,9 98	0,135	0,083	0,029

Для исходной латуни ЛС59-1 среднее значение  $R_{Zn/Cu}=0,63$ , однако, в областях локализации свинца этот показатель увеличивается до  $R_{Zn/Cu}=0,82$ , при  $R_{Pb/Cu}=9,33$ . При росте плотности тока МИП наблюдается сначала небольшое уменьшение концентрации  $Zn$  на поверхности свободной от кратеров, а потом ее значительное увеличение до  $R_{Zn/Cu}=0,998$  (таблица 2).

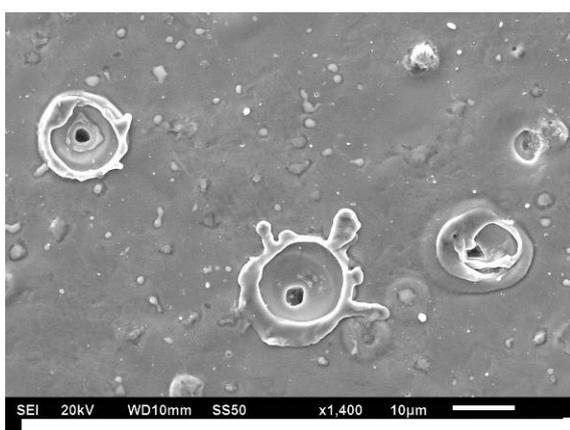


Рис. 1 Поверхности латуни ЛС59-1 после воздействия МИП с  $j=50 \text{ A/cm}^2$  и  $n=1$ .

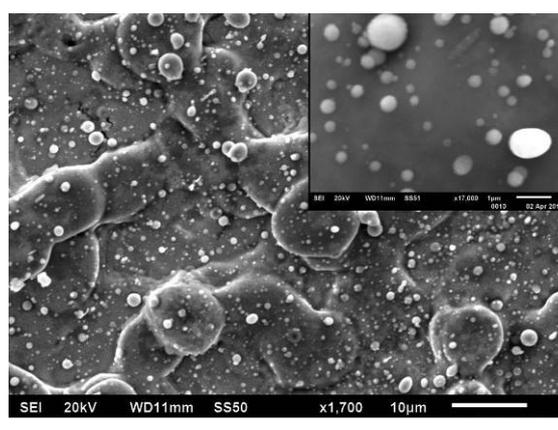


Рис. 2 Поверхность латуни ЛС59-1 после воздействия МИП с  $j=150 \text{ A/cm}^2$  и  $n=3$ . На вставке увеличенное изображение поверхности выступа.

Наиболее существенные изменения наблюдаются в области включений Pb. При облучении с  $j = 20 \text{ А/см}^2$  и  $n=1$  происходит оплавление включений Pb. При  $j=50 \text{ А/см}^2$  на включениях Pb образуются кратеры с плоским дном и углублением в центре, а на поверхности между ними наблюдаются капли со средним размером  $\sim 1,5 \text{ мкм}$  (рис. 1).

Соотношение элементов в этих каплях -  $R_{\text{Zn/Cu}}=0,12$ ,  $R_{\text{Pb/Cu}}=6,89$ . Внутри кратеров наблюдается обеднение поверхности Pb, о чем свидетельствует  $R_{\text{Pb/Cu}}=0,005$ . Средняя поверхностная плотность капель  $2,7 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$  превышает плотность микровключений Pb на исходной поверхности  $2,2 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ . Вероятно, часть капель образовалась при выбросе расплава из включений Pb и последующим осаждением его на поверхность. Облучении МИП с  $j=100 \text{ А/см}^2$  приводит к увеличению плотности кратеров, в том числе и кратеров с углублением, содержащем в себе капли Pb размером 2-3 мкм. Эти кратеры возникают, преимущественно, в местах выхода свинцовых включений на поверхность. В центре кратеров наблюдается увеличенное содержание не только Pb ( $R_{\text{Pb/Cu}}=1,04$ ), но и Zn ( $R_{\text{Zn/Cu}}=0,89$ ). Воздействие МИП с  $j = 150 \text{ А/см}^2$  и  $n=1$  приводит к увеличению глубины кратеров. При увеличении числа импульсов до трех ( $j=150 \text{ А/см}^2$ ) на поверхности образуются выступы с характерным размером  $\sim 10 \text{ мкм}$  и капли с размером от 0,1 до 5 мкм (рис.3а). Плотность капель на поверхности достигает  $\sim 1,7 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$ . При этом режиме облучения происходит сильное обогащение поверхности цинком ( $R_{\text{Zn/Cu}}=0,998$ ) и она приобретает характерный для Zn металлический цвет. Капли размером  $\sim 1 \text{ мкм}$  состоят преимущественно из Cu ( $R_{\text{Zn/Cu}}=0,245$ ) с обеднением по Zn. Также обеднение цинком капель латуни размером  $\sim 1 \text{ мкм}$  наблюдали при воздействии лазерного облучения на латунь в работе [6]. По мнению авторов [6] формирование этих капель происходит вследствие их гидродинамического отрыва от расплавленного слоя латуни обедненного Zn. В тоже время, капли малого размера ( $\sim 0,1 \text{ мкм}$ ) состоящие в основном из Zn формируются при инжектировании последнего из поверхностных слоев и последующей его конденсации. Формирование выступов и капель на поверхности латуни при многократном облучении МИП скорее всего, связано с влиянием импульса отдачи паров цинка на расплавленный поверхностный слой, как это ранее наблюдалось для поликристаллического магния МИП [7]. Обогащение поверхности латуни Zn связано с его обратным осаждением вследствие охлаждения и конденсации, как это теоретически показано в [8].

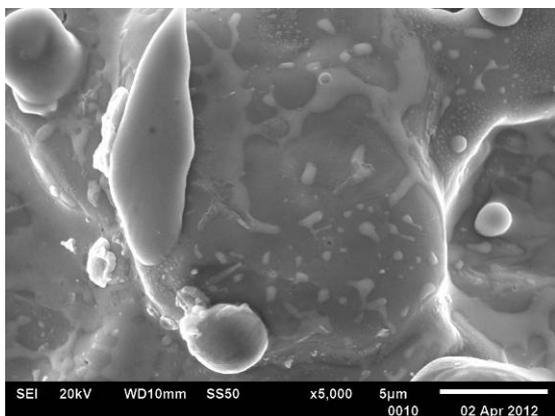


Рис. 3 Поверхности бронзы БрОС10-10 после воздействия МИП с  $j=150 \text{ А/см}^2$  и  $n=3$ .

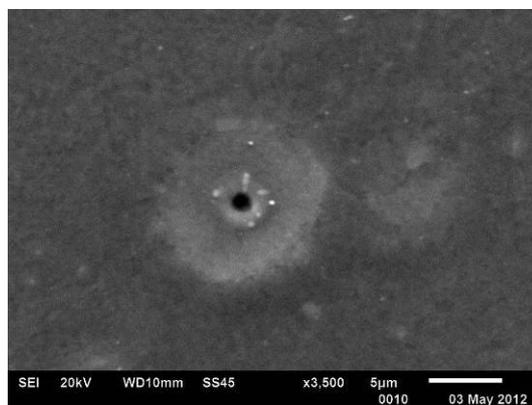


Рис. 4 Поверхности бронзы БрАЖ9-4 после воздействия МИП с  $j=100 \text{ А/см}^2$  и  $n=1$ .

На исходных образцах БрОС10-10  $R_{\text{Sn/Cu}}=0,105$ , а в области локализации включений свинца  $R_{\text{Pb/Cu}}=10,05$ . Как и в случае латуни ЛС 59-1 с ростом плотности тока наблюдается уменьшение  $R_{\text{Sn/Cu}}$  (таблица 2). Рост же числа импульсов приводит к увеличению этого значения. Облучение МИП с  $j = 50 \text{ А/см}^2$  бронзы БрОС10-10 приводит к плавлению включений Pb и образованию кратеров, изменения содержания Pb в областях между кратерами при этом не наблюдается. Облучение с  $j=100 \text{ А/см}^2$  приводит к образованию кратеров с плоским дном и уменьшению в них концентрации Pb до  $R_{\text{Pb/Cu}} = 5,75$  из-за выброса его расплава. Воздействие МИП с  $j=150 \text{ А/см}^2$  приводит к понижению концентрации Pb в кратерах. Воздействие МИП с  $j=150 \text{ А/см}^2$  и  $n=3$  приводит к дальнейшему изменению морфологии поверхности за счет образования кратеров с поперечными размерами  $\sim 20 \text{ мкм}$  и формирования выступов и отдельных частиц ( $R_{\text{Pb/Cu}}=0,23$ ) с характерным размером  $\sim 10 \text{ мкм}$  (рис.3). Понижение концентрации Pb в кратерах ( $R_{\text{Pb/Cu}}=1,25$ ) связано с увеличением выброса расплава Pb при многократном облучении. При этом также происходит выброс Sn, о чем свидетельствует  $R_{\text{Sn/Cu}}=0,089$ . Значительно меньшие, по сравнению с латунью, выбросы расплава Pb связаны, по-видимому, с действием только паров Pb, давление которых существенно ниже, чем у Zn. На подавляющей части поверхности наблюдаются области застывшего расплава различной формы с характерными размерами  $\sim 2 \text{ мкм}$ , которые состоят из Pb и Cu ( $R_{\text{Pb/Cu}}=0,55$ ). Вне этих областей концентрация Pb ниже и составляет  $R_{\text{Pb/Cu}}=0,163$ . В отличие от латуни, выброшенный расплав смачивает поверхность бронзы и формирования шарообразных частиц не происходит. Наблюдаемое обогащение всей поверхности Sn ( $R_{\text{Sn/Cu}}=0,135$ ), вероятно связано с тем, что скорость испарения Cu, превышает скорость испарения Sn [5].

Для исходной бронзы БрАЖ9-4 имеем  $R_{\text{Al/Cu}} = 0,082$  и  $R_{\text{Fe/Cu}} = 0,025$ . Воздействие на бронзу БрАЖ 9-4 МИП с  $j = 50 \text{ А/см}^2$  и  $n=1$  приводит к уменьшению шероховатости поверхности за счет сглаживания царапин и других дефектов механической полировки, происходящих при плавлении тонкого поверхностного слоя. При этом в поверхностных слоях существенных изменения концентрации алюминия не обнаружено (таблица 3). При облучении с  $j=100 \text{ А/см}^2$  на поверхности образуются плоские кратеры небольших размеров. Как правило, они располагаются в местах локализаций включений серы ( $R_{\text{S/Cu}} = 0,025$ ), создающей при испарении существенный импульс отдачи (рис. 4). Наблюдаемое небольшое обогащение облученной области Fe ( $R_{\text{Fe/Cu}} = 0,028$ ) обусловлено меньшей его летучестью по сравнению с Cu. Увеличение плотности тока до  $150 \text{ А/см}^2$  приводит к росту поверхностной плотности кратеров. В отличие от ЛС 59-1 и БрОС 10-10 кратеры на бронзе БрАЖ 9-4 имеют небольшую глубину и поэтому шероховатость ее поверхности после воздействия МИП меньше. Поверхность, по-прежнему обогащена Fe ( $R_{\text{Fe/Cu}} = 0,029$ ), а концентрация Al растет при этом незначительно ( $R_{\text{Al/Cu}} = 0,083$ ). Увеличение числа импульсов облучения приводит к углублению кратеров, содержащих включения серы. Поверхность бронзы между кратерами становится более шероховатой, чем при однократном облучении. Наблюдается незначительное снижение концентрации, как Fe, так и Al, что возможно связано с их более интенсивным испарением при многократном облучении. Несмотря на то, что БрАЖ 9-4 содержит алюминий - более легколетучий элемент по сравнению с медью и железом, не было обнаружено его влияния на формирование кратеров на поверхности этого сплава. Вероятно, при таком режиме облучения давления паров Al недостаточно для формирования существенного импульса отдачи. Кратеры на

этом сплаве формируются, главным образом, в месте локализации более летучей примеси – S, не только при многократном облучении, как это ранее было обнаружено для стали [2], но и при однократном воздействии.

Таким образом, установлено, что формирование поверхностной морфологии, прежде всего кратеров, при воздействии МИП на поверхности сплавов имеющих в своем составе компоненты с различной летучестью зависит не только от плотности тока пучка, но и от давления насыщенного пара компонент и распределения компонент по объему сплава. Максимальное влияние на увеличение шероховатости поверхности при воздействии МИП оказывают летучие компоненты сплава, локализованные в приповерхностном слое толщиной, менее проективного пробега ионов пучка.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (проект 12-08-98042-р\_сибирь\_а).

#### Список литературы

1. Шулов В.А., Ремнев Г.Е., Ночовная Н.А., и др. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1994. № 7. С.117-123.
2. Renk T.J., Provencio P.P., Pracad S.V. et al. // Proc. IEEE. 2004. V. 92. № 7. P. 1057-1064.
3. Uglov V.V., Remnev G.E., Kuleshov A.K., Saltymakov M.S.//Surface and Coatings Technology, 2011. V. 206. N. 5. P. 781-784.
4. Ковивчак В.С., Панова Т.В., Блинов В.И., Бурлаков Р.Б. //Поверхность. 2006. № 4. С. 69.
5. Физические величины: Справочник /Под. ред. И.С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1234 С.
6. Chunyi Liu, Xianglei Mao, Sam S. Mao, Ralph Greif and et al.// Anal. Chem. 2005. V. 77. P. 6687-6691.
7. Ковивчак В.С., Панова Т.В., Михайлов К.А.// ПЖТФ. 2010. Т. 36. В. 23. С. 55-61.
8. Волков Н.Б., Фенько Е.Л., Яловец А.П. //ЖТФ. 2010. Т. 80. В. 10. С. 1-11.

### **ВИЗУАЛЬНЫЕ НАБЛЮДЕНИЯ ЭМИССИОННОЙ АКТИВНОСТИ НА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОДАХ В НАНОСЕКУНДНОМ ДИАПАЗОНЕ ДЛИТЕЛЬНОСТЕЙ НАПРЯЖЕНИЯ.**

*С.А. Онищенко, Е.В. Нефедцев*  
 Институт сильноточной электроники СО РАН  
 634055, г. Томск, пр. Академический 2/3  
 E-mail: osa@lve.hcei.tsc.ru

Исследования вакуумного пробоя между электродами большой площади в наносекундном диапазоне длительностей импульсов, направленные на увеличение рабочих электрических полей, важны для снижения габаритов и повышения надежности работы мощных высоковольтных вакуумных устройств. Для понимания процессов, ограничивающих увеличение рабочих электрических полей в наносекундном диапазоне длительностей импульсов, необходимо исследовать закономерности появления и функционирования предпробойных эмиссионных

центров, а также провести наблюдение корреляции местоположения этих центров и мест инициирования пробоя.

#### **Техника и методика эксперимента.**

На рис. 1 показана схема экспериментального стенда. Массивные катоды изготавливались из импортной листовой стали AISI-304L, прошедшей отжиг в водороде, а затем в вакууме и из отечественной прутковой стали 12Х18Н10Т, отличающейся наличием вкраплений второй фазы в середине прутка. Они имели форму дисков диаметром 30 мм и толщиной 12 мм, скругленных по периметру так, что диаметр плоской части составлял 18 мм. Кроме того, были испытаны катоды на основе фольги из нержавеющей стали (ГОСТ 4986-79), титана (чистота 99,95%) и никеля (чистота 99,98%). Анод выполнялся из титановой фольги толщиной 50 мкм. Финишной обработкой большинства электродов являлась импульсная переплавка поверхностных слоев, электронным пучком [1], позволяющая не только сгладить поверхность, но и удалить включения сторонних фаз путем их испарения или растворения в основном веществе. Такая обработка электродов позволяет достичь напряженности электрического поля первого пробоя  $\sim 1$  МВ/см и выше при работе с импульсами напряжения 150 – 260 кВ, 50 – 160 нс.

Для тестирования вакуумной изоляции межэлектродного промежутка использовался генератор Маркса с импедансом 200 Ом, генерирующий квазипрямоугольные импульсы напряжения амплитудой 200 кВ и длительностью 50-500 нс. Повышение напряженности электрического поля достигалось сближением электродов, начиная с некоторого начального межэлектродного промежутка при котором заведомо не происходит пробой. Сближение электродов проводилось с шагом 100 мкм вплоть до промежутка 3 мм, и затем с шагом 50 мкм при более коротких промежутках. Импульс напряжения прикладывался на каждом шаге, пока не происходил пробой. При пробое фиксировалось электрическое поле, и далее прикладывались импульсы напряжения той же амплитуды до тех пор, пока не происходило кондиционирование промежутка. Затем вся процедура повторялась. Кондиционирование прекращалось при достижении напряженности поля, при которой каждый импульс напряжения приводил к завершённому пробое со значительной эрозией электродов. В качестве критериев пробоя использовались осциллограммы тока и напряжения и свечение разрядной плазмы. Для регистрации изображений эмиссионной картины использовалась высокоскоростная 4-х канальная камера HSFC-pro с минимальным временем экспозиции 3 нс.

В качестве сцинтилляторов использовались кристаллы двух видов: NaI:Tl и р-терфенил. В случае использования кристалла NaI:Tl для регистрации свечения предпробойных эмиссионных центров использовалось два канала камеры с максимальным усилением яркости изображения. Длительность экспозиции этих двух каналов составляла 500 нс, что соответствовало времени высвечивания сцинтиллятора.

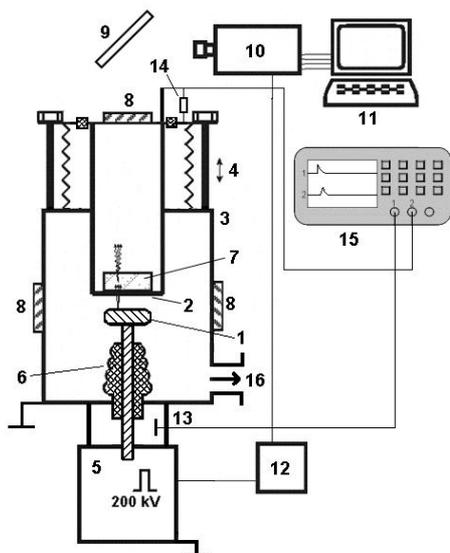


Рис. 1. Схема экспериментального стенда.

1- катод, 2- анод, 3- вакуумная камера, 4- сифонный драйвер, 5- ГИИ, 6- керамический изолятор, 7- сцинтиллятор, 8- окна, 9- зеркало, 10- высокоскоростная камера HSFC-рго, 11- компьютер, 12- блок запуска, 13- ёмкостной делитель напряжения, 14- шунт, 15- осциллограф Tektronix TDS-2014B, 16- к откачной системе.

Использование параллельной работы двух каналов позволяло выделить свечение слабоинтенсивных эмиссионных центров (их изображения повторяются на обоих каналах) на фоне шумовых светящихся точек (их изображения не совпадают, поскольку возникают случайным образом). Для регистрации свечения, возбуждаемого в искровой стадии пробоя, микроканальная пластина третьего канала работала в режиме, обеспечивающем минимальное усиление яркости и минимальное время экспозиции (3 нс).

Отличительными особенностями сцинтиллятора р-терфенил является то, что он обладает существенно меньшим временем высвечивания и меньшей чувствительностью по сравнению со сцинтиллятором NaI:Tl. Кроме того, р-терфенил, обладая ограниченной прозрачностью, рассеивает изображение отдельных центров, что в совокупности с условиями регистрации картины свечения на пределе чувствительности аппаратуры, делает эту картину нечеткой. Таким образом, в ущерб разрешению картины эмиссии, предполагалось исследовать кинетику эмиссии с временным разрешением в масштабах десятков наносекунд. Для исследования изменения свечения во времени, фиксация эмиссионной картины производилась по трем каналам, запускающимися друг за другом в течение  $50 \cdot 3 = 150$  нс. Четвертый канал служил для регистрации свечения, возбуждаемого в искровой стадии пробоя. Его чувствительность была загрублена установкой светофильтра.

#### Полученные результаты.

Наблюдения показали, что все эмиссионные центры могут быть разделены на две группы в отношении их стабильности. Однажды возникнув (как правило, в относительно слабых полях с напряженностью  $< 0.5$  МВ/см), стабильные эмиссионные центры сохраняют свое положение и монотонно увеличивают свою активность по мере повышения напряженности поля (это отражается в увеличении яркости всплеск сцинтиллятора). Нестабильные эмиссионные центры (возникающие, как правило, при напряженностях поля, близким к 1 МВ/см) могут возникать, менять интенсивность и спонтанно исчезать от импульса к импульсу даже при неизменной амплитуде напряженности поля. В результате эмиссионная картина в сравнительно сильных полях меняется от импульса к импульсу. На рис. 2

показаны выборки из последовательностей кадров, связанных с различными образцами. Выбранные примеры характеризуют различные сочетания активности стабильных и нестабильных эмиссионных центров до возникновения первого пробоя. Последний кадр каждой серии соответствует пробую. На рис. 2а показан наиболее простой сценарий развития предпробойных явлений. В этом случае первый и единственный эмиссионный центр был выявлен на краевой части электрода при напряженности электрического поля 0.56 МВ/см. Как видно из рисунка этот эмиссионный центр явился причиной пробоя при напряженности поля 0.74 МВ/см. При этом нестабильных центров не наблюдалось.

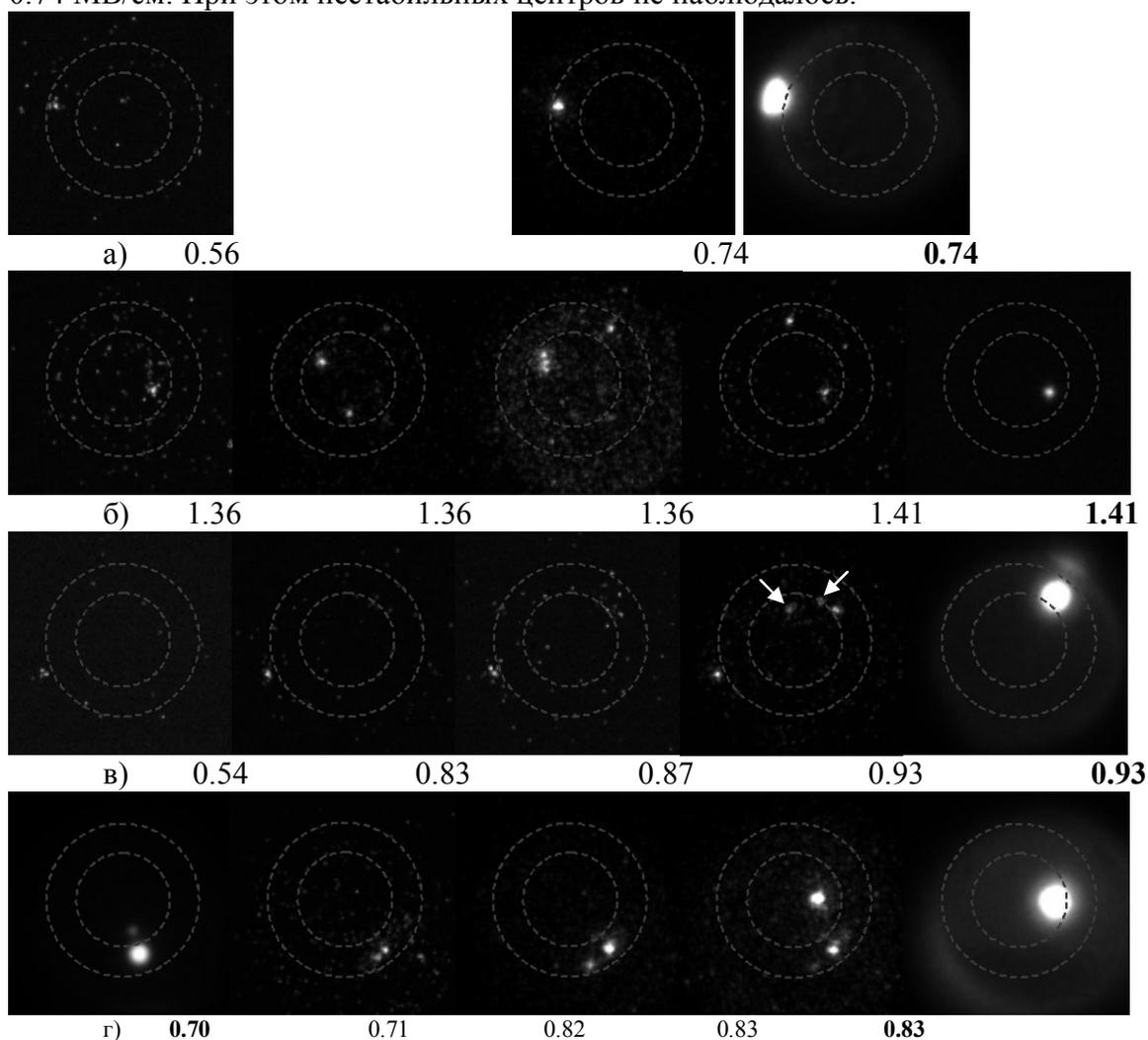


Рис. 2. Эволюция эмиссионной активности на примере некоторых электродных пар из стали 12Х18Н10Т до возникновения первого пробоя (а, б, в) и после возникновения пробоя (г).

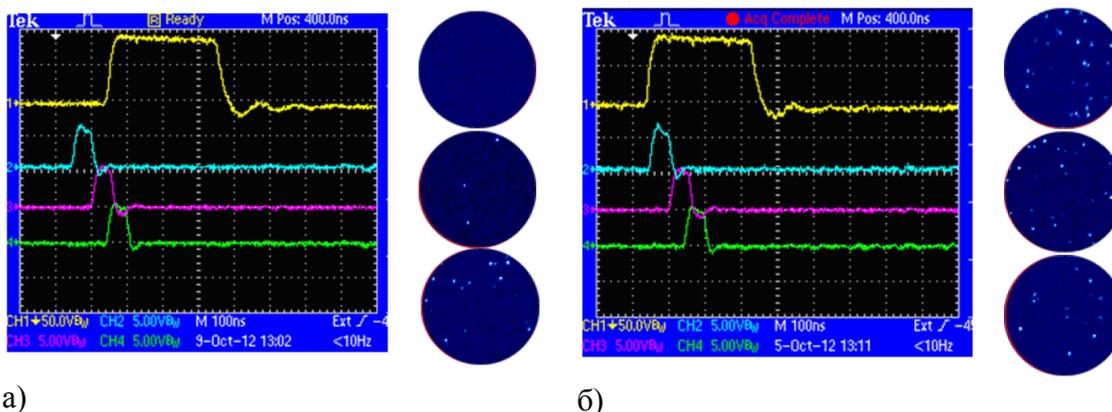
На рис. 2б показан противоположный случай отсутствия стабильных эмиссионных центров и, как следствие, отсутствия всякой эмиссионной активности вплоть до напряженности поля 1.24 МВ/см, при которой появились первые нестабильные эмиссионные центры. Из множества кадров показаны последние кадры до возникновения первого пробоя. Как видно из рисунка эмиссионная картина изменялась от импульса к импульсу даже при неизменной напряженности поля 1.36 МВ/см. Эмиссионная картина непосредственно перед пробоем

зафиксирована при напряженности поля 1.41 МВ/см. Пробой произошел при повторном импульсе при той же напряженности поля. В данном случае место пробоя совпало с местом функционирования одного из двух нестабильных эмиссионных центров, зафиксированных при воздействии предыдущего импульса (часто эти места не совпадают, см. выше). На рис. 2в показан пример сосуществования стабильных и нестабильных эмиссионных центров. В данном случае первый стабильный центр появился на эмиссионной картине при 0.54 МВ/см. Аналогично случаю, показанному на рис. 2а, этот единственный центр составлял общую эмиссионную картину на протяжении многих импульсов. Однако при 0.93 МВ/см внезапно появились нестабильные эмиссионные центры, и один из них спровоцировал пробой при той же напряженности поля. После возникновения первого пробоя его на месте возникает один или несколько близко расположенных стабильных центров. Рис. 2г иллюстрирует пример влияния пробоя на эмиссионную картину. Самый первый стабильный эмиссионный центр появился при 0.67 МВ/см (на рисунке не показан). На его месте произошел первый пробой при 0.70 МВ/см (1-й кадр слева). При этом вакуумный промежуток восстановил изолирующие свойства, и на месте пробоя начали действовать два центра. Если образовавшиеся центры не обладают достаточной эмиссионной способностью для инициирования очередного пробоя в течение импульса, можно наблюдать дальнейшую эволюцию эмиссионной картины. Следует отметить, что появление стабильных эмиссионных центров не влияет на случайный характер появления нестабильных центров в различных местах плоской части электрода. Таким образом, стабильные и нестабильные центры не оказывают взаимного влияния друг на друга. Обнаруженная слабая корреляция места пробоя и мест появления эмиссионных центров (около 50%) объясняется самим существованием нестабильных центров, то есть неопределенностью места появления центров при воздействии очередного импульса.

Наблюдения эмиссионных картин, регистрируемые скоростным сцинтиллятором р-терфенил, подтвердили наличие, как стабильных эмиссионных центров, так и нестабильных эмиссионных центров, наблюдаемых со сцинтиллятором NaI:Тl. Повышение чистоты материалов и качества предварительной обработки привели к тому, что проявление стабильных эмиссионных центров до возникновения первого пробоя оказалось довольно редким явлением (за исключением случая, когда катодом была фольга из никеля). Статистическая обработка показала, что предпробойная эмиссионная активность убывает в ряду материалов катода «никель → нержавеющая сталь → титан» при прочих равных условиях. Электрическая прочность вакуумного промежутка в зависимости от материала катода в этом же направлении возрастает.

Использование сцинтиллятора р-терфенил позволило установить, что эмиссия возникает безинерционно, с момента подачи импульса напряжения (по крайней мере, в масштабах длительности фронта импульса (~ 20 – 30 нс)) и действует непрерывно в течение импульса напряжения (рис. 3а). Имеется тенденция к уменьшению интенсивности эмиссионной активности в течение импульса (рис. 3б). Эти данные свидетельствуют о том, что характерное время появления электронного тока в отдельных эмиссионных центрах составляет не более ~ 20 нс.

Исследования выполнены при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант РФФИ № 11-08-00938-а).



а) б)  
Рис. 3. Изменение интенсивности эмиссионной активности во время импульса напряжения длительностью 300 нс: развитие эмиссии в процессе увеличения напряжения на фронте (а) и в области стабилизации напряжения (б). Верхняя осциллограмма – импульс напряжения (1 клетка – 103.5 кВ). Три нижние осциллограммы характеризуют время экспозиции каналов. Справа показаны картины эмиссионной активности, соответствующие диапазону экспозиции. Материал катода нержавеющая сталь.

### Список литературы:

1. Rotshtein V.P., Ivanov Yu.I., Proskurovsky D.I., Karlik K.V., Shulepov I.A., Markov A.B. Microstructure of the near-surface layers of austenitic stainless steel irradiated with a low-energy, high-current electron beam. *Surface and Coatings Technology*. 2004. Vol. 180-181. P. 377-381.

## АКУСТИЧЕСКАЯ ДИАГНОСТИКА МОЩНЫХ ИОННЫХ ПУЧКОВ

*В.В. Осипов<sup>1</sup>, М.С. Костень<sup>1</sup>, Ю.И. Исакова<sup>2</sup>*  
 Научный руководитель: д. ф.-м. н. Пушкарёв А.И.<sup>2</sup>  
<sup>1</sup>Гимназия №13

*Россия 634063, ул. Лазо Сергея, 26/1,*

<sup>2</sup> *Национальный исследовательский Томский политехнический университет*

*Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050*

*e-mail:Osipowlad@mail.ru*

Представлена акустическая диагностика плотности энергии импульсного ионного пучка. Тестирование диагностики проведено на ускорителе ТЕМП-4М в режиме формирования двух импульсов: первый, плазмообразующий – отрицательный (300–500 нс, 100–150 кВ), второй, генерирующий – положительный (150 нс, 250–300 кВ). Диагностика была применена при исследовании стабильности генерации мощного ионного пучка, формируемого ионным диодом с магнитной самоизоляцией. Состав пучка: ионы углерода (85%) и протоны, плотность энергии 0.2–3 Дж/см<sup>2</sup> (для разных диодов). Использование диагностики позволяет измерять плотность энергии пучка в диапазоне 0.5–3 Дж/см<sup>2</sup> при отсутствии процессов эрозии и абляции на мишени.

Воздействие пучков заряженных частиц на металлы и сплавы инициирует в них термические, термомеханические и диффузионные процессы, что приводит к их структурным и фазовым превращениям. В результате изменяются свойства материалов, такие как твердость, прочность, износостойкость, и повышаются

эксплуатационные характеристики изделий. Концентрация ионов в импульсных ионных пучках гигаватной мощности не превышает  $10^{12} \text{ см}^{-3}$ , и основным фактором, определяющим изменение свойств изделия, является тепловое воздействие, а не имплантация ионов. Поэтому для контроля и оптимизации режима обработки изделий мощным ионным пучком (МИП) необходимо регистрировать, прежде всего, плотность энергии и ионного пучка и однородность пучка по сечению.

Для измерения полной энергии и плотности энергии ионного пучка используют калориметр полного поглощения [1] и тепловизионную диагностику [2]. Но длительное время охлаждения мишени после облучения ионным пучком не позволяет контролировать параметры МИП при большой частоте следования импульсов. При поглощении ионного пучка в мишени он теряет энергию, потери этой энергии создают в мишени температурное поле. Возникающие вследствие этого термоупругие напряжения формируют акустические колебания, причем форма этой волны соответствует распределению плотности энергии МИП в поперечном сечении. Акустическая диагностика широко применяется для оперативного контроля плотности энергии сильноточного электронного пучка [3]. Цель выполненной работы – разработка и тестирование акустической диагностики параметров импульсного ионного пучка.

### 1. Экспериментальный стенд

Исследования проведены на ускорителе ТЕМП-4М [4] в режиме формирования двух импульсов: первый – отрицательный (300–500 нс, 100–150 кВ), второй – положительный (150 нс, 250–300 кВ). Состав пучка: ионы углерода (85%) и протоны, плотность энергии на мишени 0.2–5 Дж/см<sup>2</sup> (для разных диодов), частота следования импульсов 5–10 импульсов/мин. Для генерации МИП используется фокусирующий диод с магнитной самоизоляцией со взрывоэмиссионным катодом [5].

Методика эксперимента заключалась в том, что непосредственно в зону пролета МИП помещается мишень в виде шинки прямоугольного сечения, которая располагается перпендикулярно движению частиц. На одном конце шинки закрепляется пьезоэлектрический преобразователь (пьезодатчик), другой конец имеет конусообразную форму для затухания колебаний, распространяющихся в противоположную сторону от датчика. Пьезодатчик расположен между шинкой и конусом, причем конус также предназначен для гашения колебаний, прошедших сквозь датчик. Таким образом, если предположить, что в конусах производится полное гашение сигнала, то через датчик пройдет только полезный сигнал. Упрощенная схема установки датчика приведена на рисунке 1.

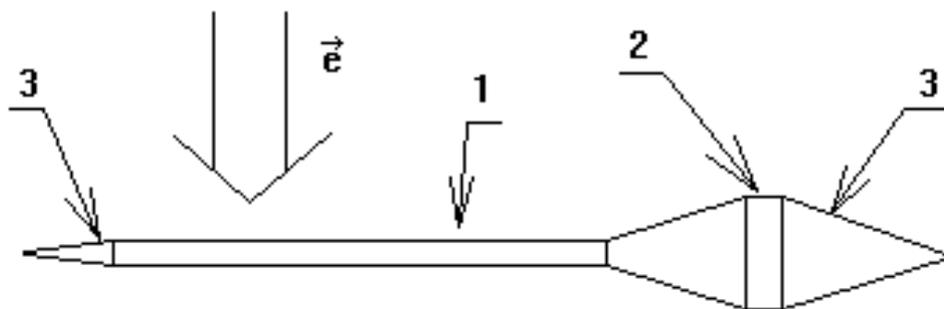


Рис. 5. Схема генерации и регистрации звуковых волн, формируемых МИП. 1-мишень, 2-пьезодатчик, 3-гасящие конуса.

В качестве мишени в эксперименте использовали медный провод (шинку) прямоугольного сечения  $2 \times 7$  мм и длиной 5 м. Один конец шинки помещали в камеру ускорителя, зажимая между двумя резиновыми уплотнениями. При этом кроме вакуумного уплотнения устранялся контакт шинки с камерой ускорителя, который мог привести к различным акустическим шумам, например, от вибрации вакуумного насоса, и.т.п. Пучок ионов направлялся на шинку. Так как при взаимодействии пучка и мишени колебания распространяются по проводу в обе стороны от места попадания ионов, то их необходимо разделить по времени, что достигалось увеличением длины провода, выходящего из камеры с противоположной, относительно датчика, стороны. С целью уменьшения наводок, вызванных увеличением потенциала мишени при попадании на нее МИП, шинку заземляли.

## 2. Калибровка акустической диагностики

На первом этапе исследований была выполнена калибровка акустической диагностики. На рисунке 2 показана схема калибровки с использованием тепловизионной диагностики.



Рис. 6. Схема калибровки акустической диагностики МИП

Мишень, на которой регистрировали термограмму пучка, располагали в фокусе диода за медным проводом. Диагностику параметров пучка проводили по тепловизионной методике, адаптированной для двухимпульсного режима, с использованием тепловизора Fluke TiR10. В качестве мишени использовали фольгу из нержавеющей стали толщиной 100 мкм. На рисунке 3 показана характерная термограмма ионного пучка.

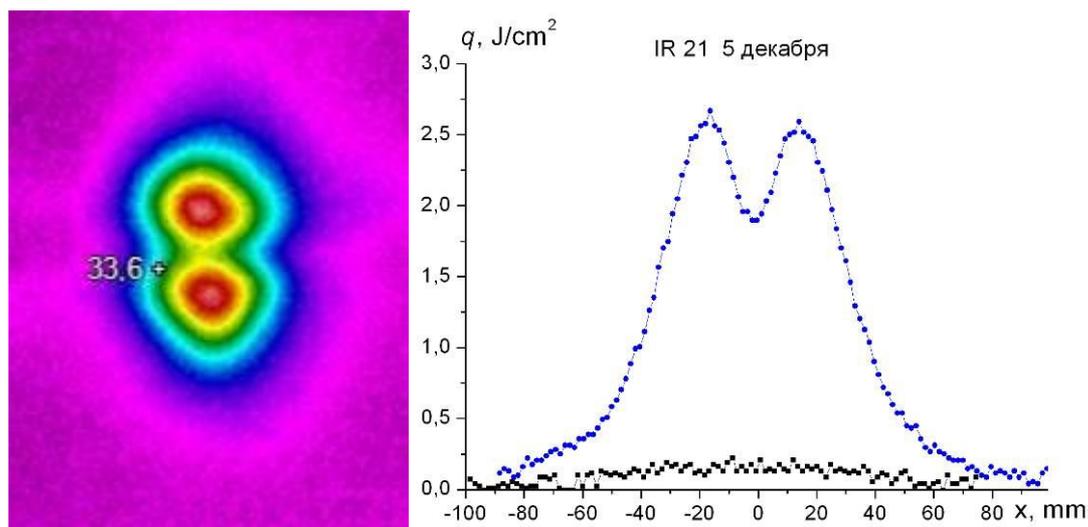


Рис. 7. Термограмма МИП (за медной шинкой) и распределение плотности энергии МИП в вертикальном сечении

На рисунке 4 показаны характерные осциллограммы сигнала с пьезодатчика и результаты калибровки акустической диагностики.

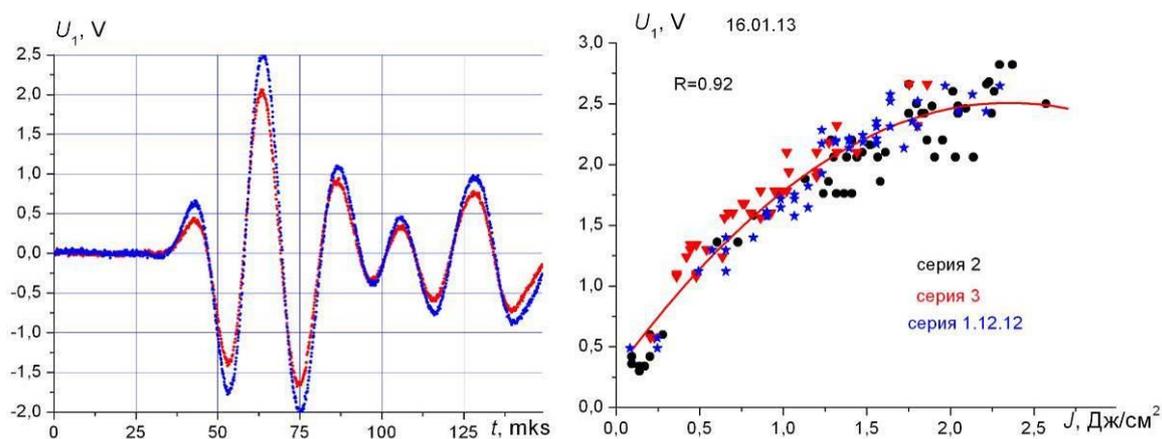


Рис. 8. Осциллограммы сигнала с пьезодатчика и зависимость амплитуды сигнала от плотности энергии МИП

При плотности энергии пучка более 2 Дж/см<sup>2</sup> начинается плавление меди, что приводит к стабилизации амплитуды акустического сигнала.

### 3. Исследование стабильности генерации МИП

Разработанная акустическая диагностика была использована для статистического анализа работы ускорителя ТЕМП-4М. На рисунке 5 показаны результаты исследования стабильности генерации пучка в серии импульсов при разной плотности энергии пучка.

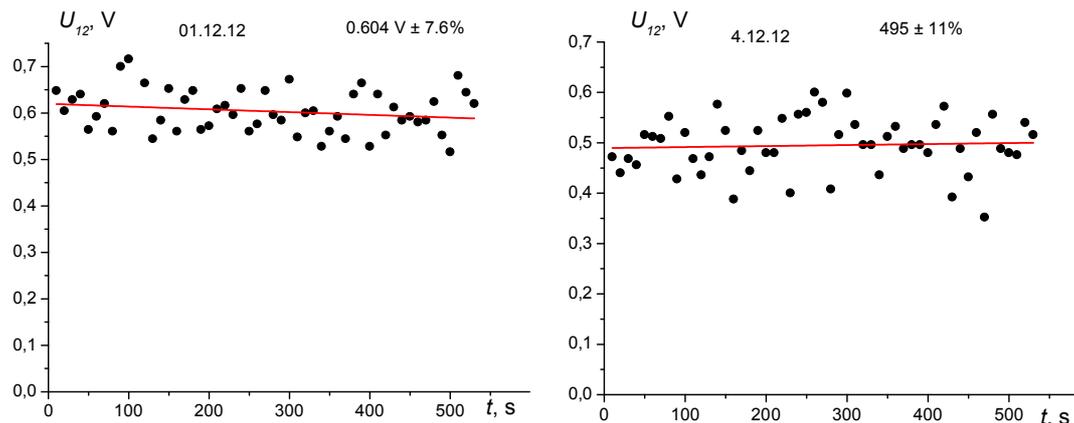


Рис. 9. Изменение амплитуды импульса с пьезодатчика в серии 50 импульсов с интервалом 10 сек.

Выполненные исследования стабильности плотности энергии пучка, формируемого ионным диодом в двухимпульсном режиме показали, что и при высокой частоте следования импульсов разброс плотности энергии не превышает 10-11%.

#### Заключение

Выполненные исследования показали, что акустическая диагностика параметров импульсных ионных пучков гигаватной мощности является эффективным методом оперативного контроля. Она позволяет измерять плотность энергии на мишени, оптимизировать работу ионного диода и контролировать режим облучения мишени. Чувствительность типового пьезодатчика обеспечивает регистрацию МИП за один импульс при плотности энергии выше  $0.5 \text{ Дж/см}^2$ . Акустическая диагностика не требует дорогостоящих расходных материалов. Время измерения не превышает 0.1 с, поэтому ее можно использовать для быстрой оценки плотности энергии мощного ионного пучка и при автоматизации обработки деталей с контролем параметров облучения на каждом импульсе.

Работа выполнена при поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 12-08-31335.

#### Список литературы

1. Москалев В.А., Сергеев Г.И. Измерение параметров пучков заряженных частиц. М.: Энергоатомиздат, 1991. – 263 с.
2. Isakova Yu.I., Pushkarev A.I. Thermal imaging diagnostics of powerful ion beams // Instruments and Experimental Techniques, 2013, Vol. 56, No. 2, pp. 185–192.
3. Pushkarev A., Isakova J., Kholodnaya G., Sazonov R. Sound Waves Generated Due to the Absorption of a Pulsed Electron Beam // Advances in Sound localization, chapter 12, pp. 199-223 - ISBN 978-953-307-581-5 - Vienna: INTECH, 2011.
4. Pushkarev, Yu. Isakova A gigawatt power pulsed ion beam generator for industrial application // Surface and Coatings Technology (2013). DOI: 10.1016/j.surfcoat.2012.05.094.

5. Пушкарёв А.И., Исакова Ю.И. Ионный диод с магнитной самоизоляцией. Аналитический обзор и экспериментальные исследования . - Saarbrücken : LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG, 2012 - 152 с.

## **ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОВЗРЫВНОГО ЛЕГИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ КАРБИДОВОЛЬФРАМОВЫХ ТВЁРДЫХ СПЛАВОВ ТИТАНОМ**

*Т.Н. Осколкова, к.т.н., Е.А. Будовских, д.т.н., доц., доц., А.В. Ионина, к.т.н., В.Е. Громов, д.ф.-м.н., проф.*

*Сибирский государственный индустриальный университет,  
654007, г. Новокузнецк, ул. Кирова, 42,  
тел. 8 (3843) 46-22-77,  
E-mail: [ani-vo@yandex.ru](mailto:ani-vo@yandex.ru)*

Карбидовольфрамовые твёрдые сплавы остаются основным материалом при производстве бурового и горно-режущего инструмента. Одной из причин образования дефектов, возникающих в рабочем слое вставок из твёрдого сплава, является абразивное изнашивание поверхности. Для повышения долговечности инструмента, уменьшения коэффициента трения, увеличения трещиностойкости твёрдосплавных пластин применяют новые способы упрочнения, использующие концентрированные потоки энергии. Одним из таких способов является электровзрывное легирование (ЭВЛ). Оно заключается в формировании структуры и изменении свойств металлов и сплавов при импульсном воздействии на поверхность многофазной плазменной струей, сформированной из продуктов электрического взрыва проводников. Максимальную стойкость выявили на твёрдых сплавах с покрытиями на основе карбида титана. Представляет интерес изучить возможности ЭВЛ при обработке поверхности электровзрывом титановых фольг. Поскольку титан обладает большим сродством с углеродом, чем вольфрам, можно ожидать, что при такой обработке в поверхностном слое твердого сплава будет образовываться новая упрочняющая фаза на основе карбида титана. Целью настоящей работы явилось получение упрочнённого поверхностного слоя на твёрдом сплаве ВК10КС путём легирования продуктами электровзрыва титановой фольги и исследование особенностей его структурного состояния.

Инструментом теплового воздействия на поверхность и источником легирующих элементов при ЭВЛ является импульсная многофазная плазменная струя. Она формируется из материала взрываемого проводника, который закрепляется на коаксиально-торцевых электродах ускорителя, работа которого основана на накоплении энергии батарей импульсных конденсаторов и её последующем разряде в течение 100 мкс через проводник, испытывающий при этом электровзрывное разрушение. В качестве проводника использовали титановую фольгу массой 80 мг. Продукты взрыва содержат как плазменный компонент, так и конденсированные частицы. При этом, при взаимодействии с облучаемой поверхностью плазменный фронт струи оплавляет поверхность, а конденсированные (жидкие) частицы, преимущественно располагающиеся в тылу струи, взаимодействуют с расплавом в условиях его конвективного перемешивания. Площадь упрочняемой поверхности составляла 10...15 см<sup>2</sup>.

Образцы твёрдого сплава с плоской поверхностью помещали в вакуумной технологической камере электровзрывной установки с остаточным давлением 100 Па под прямым углом относительно оси сопла импульсного плазменного ускорителя. Обработку проводили в двух энергетических режимах, задаваемых зарядным напряжением батареи конденсаторов электровзрывной установки. Поглощаемая плотность мощности в низкоэнергетическом режиме обработки составляла 2,9, а в высокоэнергетическом – 6,0 ГВт/м<sup>2</sup>.

Микрогеометрию поверхности после упрочнения изучали методом профилометрии на установке «Micro Measure 3D station». Глубину зоны плазменного воздействия, содержание легирующих элементов и особенности структуры определяли с использованием сканирующего электронного микроскопа «Philips SEM 515».

Профилометрия показала, что шероховатость поверхности исходных образцов составляет  $Ra = 1,32$  мкм. При этом для готовых изделий, таких как буровые коронки и комбайновые резы, оснащённые твёрдосплавными пластинами, допускается чистота обработки твёрдого сплава  $Ra = 2,50$  мкм. ЭВЛ титаном приводит к незначительному увеличению шероховатости поверхности, сохраняя её в пределах технических требований –  $Ra$  составляет 1,54 и 1,98 мкм после электровзрывной обработки по низко- и высокоэнергетическому режиму соответственно. Увеличение шероховатости после ЭВЛ можно связывать с тем, что на облучаемой поверхности формируется покрытие, образованное конденсированными частицами продуктов взрыва титановой фольги, которые, располагаясь в тылу струи, достигают облучаемой поверхности уже на стадии ее кристаллизации. При конденсации на поверхности отдельные капли продуктов взрыва фольги они растекаются на ней, формируя новый рельеф.

Сканирующая электронная микроскопия поперечных шлифов показала (рис. 1, а), что обработка поверхности твёрдого сплава в низкоэнергетическом режиме приводит к образованию поверхностного слоя толщиной 10...15 мкм с мелкодисперсной структурой. В некоторых местах толщина слоя достигает 20...25 мкм.

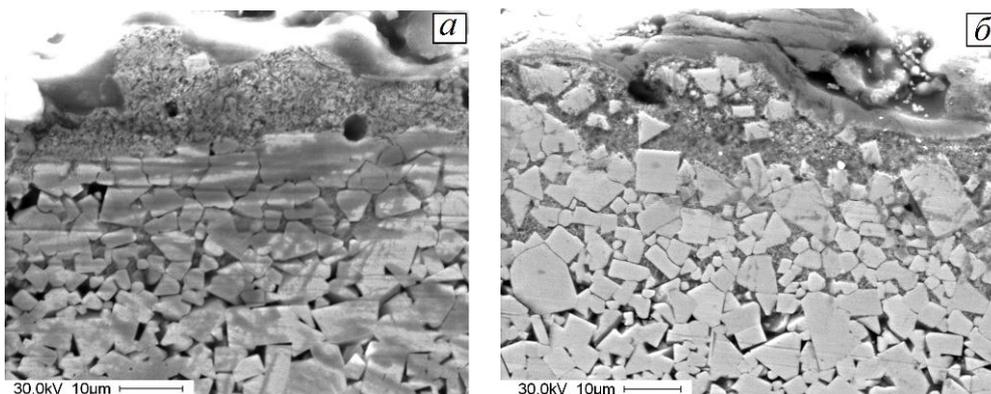


Рисунок 1 – Микроструктура сплава WC10CoCr во вторичных электронах после электровзрывного легирования в низко- (а) и высокоэнергетичном (б) режимах

При использовании высокоэнергетического режима обработки на облучаемой поверхности формируется плохо травящийся сплошной слой толщиной 3...4 мкм (рис. 1, б). Основываясь на результатах сканирующей электронной

микроскопии, можно считать, что он состоит из сложного карбида (Ti, W)C. Механизм его формирования заключается в следующем. Поскольку плотность титана примерно в три раза ниже плотности твердого сплава, при взаимодействии с поверхностью расплава капельной компоненты продуктов взрыва титановой фольги они не проникают в расплав глубоко и вблизи поверхности формируется слой с высокой концентрацией титана. Он является сильным карбидообразующим элементом, поэтому углерод из расплава диффундирует к поверхности, где и происходит образование фазы (Ti, W)C.

Под верхним слоем располагается слой с мелкодисперсной структурой (рис. 1, б). Можно предположить, что из-за недостатка углерода, который диффундирует вверх и связывается с титаном, этот слой обогащен полукарбидом вольфрама  $W_2C$ . Сверху его наблюдаются отдельные частицы WC (рис. 1, б) с исходными размерами. По-видимому, они были вынесены из глубины конвективными потоками расплава, образующимися при ЭВЛ. Следует отметить, что зона легирования плавно переходит в материал основы без образования микротрещин на границе. Ее общая глубина составляет 25...30 мкм.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ (проекты № 11-02-91150-ГФЕН-а) и госзадания Минобрнауки №2.4807.2011.

## СТРУКТУРНО–ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ НАГРЕВЕ ПРОВОДНИКА ИМПУЛЬСОМ ТОКА БОЛЬШОЙ МОЩНОСТИ.

*М.И. Лернер, д.т.н., А.В. Первигов, аспирант  
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, 634021, г.Томск,  
пр.Академический, 2/4, тел.(3822)-286-964  
E-mail: [pervikov@list.ru](mailto:pervikov@list.ru)*

Механизм формирования конденсированной фазы является ключевым вопросом при получении наночастиц металлов, химических соединений, а также многокомпонентных металлических наночастиц методом электрического взрыва проводника (ЭВП) [1].

Согласно литературным данным [1–4], расширяющиеся продукты ЭВП представляют собой двухфазную систему, состоящую из металлического пара и конденсированной фазы. По мнению авторов работы [4] конденсированная фаза (кластеры) формируется в результате преимущественного выделения энергии на границах зерен, а размер наночастиц будет соответствовать размеру кристаллитов « $D_{\text{окр}}$ » в исходном проводнике.

Полученные нами в работе [5] данные позволяют утверждать, что формирование двухфазной системы на ранней стадии диспергирования проводника не может быть вызвано неоднородным энерговыделением, обусловленным наличием дефектов в объеме металла согласно данным работы [4], а имеет, вероятно, другую природу.

Для определения структурно–фазового состояния проводника нами была исследована температурная зависимость сопротивления жидкой фазы цинкового проводника в условиях нагрева импульсом тока с плотностью  $j \approx 3 \cdot 10^5$  А/мм<sup>2</sup>. Выбор цинкового проводника обусловлен тем, что температурная зависимость сопротивления металлов с разной валентностью  $Z$  находящихся в жидкой фазе,

определяется различным характером изменения структурного фактора  $a(K)$  с ростом температуры (рис.1).

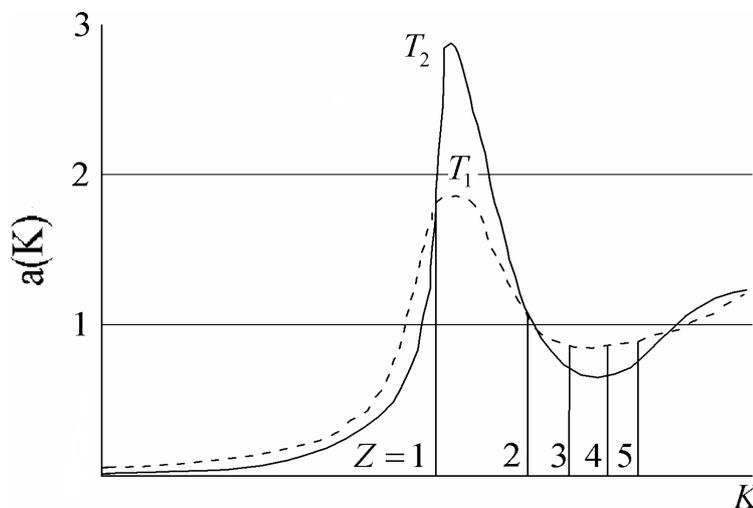


Рис.1 Структурный фактор  $a(K)$  в жидком металле при двух различных температурах ( $T_1 > T_2$ ). Вертикальные линии соответствуют значению  $K=2k_F$  для металлов различной валентности.

Температурная зависимость сопротивления металла находящегося в жидкой фазе хорошо описывается выражением вида [6]:

$$\rho = \frac{3\pi\Omega}{e^2\hbar\mathcal{G}_F^2} \int_0^K a(K) |W(K)|^2 4\left(\frac{K}{2k_F}\right)^3 d\left(\frac{K}{2k_F}\right) \quad (1)$$

где  $\mathcal{G}_F$  – скорость электрона на уровне Ферми,  $e$  – заряд электрона,  $\hbar$  – постоянная Планка,  $\Omega$  – объем приходящийся на один ион,  $a(K)$  – структурный фактор, представляющий собой отношение угловой интенсивности рассеяния радиации, приходящийся на один атом, помещенный в жидкость, к интенсивности рассеяния от одного изолированного атома,  $W(K)$  – потенциал межионного взаимодействия,  $k_F$  – радиус ферми-сферы,  $K = |\vec{K}| = (2\pi/\lambda) \cdot (\vec{S} - \vec{S}_0)$ ,  $\vec{S}$  и  $\vec{S}_0$  – волновые векторы первичного и рассеянного рентгеновского излучения.

Для большинства металлов, в которых существенную роль играет структурное рассеяние, очень важно изменение  $a(K)$  вблизи  $K=2k_F$  при изменении температуры. В одновалентных металлах область  $K$  вблизи  $2k_F$  приходится на левый склон главного максимума  $a(K)$ , который при увеличении температуры становится более пологим, так что  $a(K)$  с изменением температуры медленно растет (рис.1). Для двухвалентных металлов с увеличением температуры  $a(K)$  резко уменьшается, что влечет за собой снижение удельного сопротивления с подъемом температуры и обуславливает отрицательный температурный коэффициент удельного сопротивления согласно выражению 1.

Проведенные нами исследования по определению температурной зависимости сопротивления жидкой фазы цинкового проводника показали, что в условиях нагрева импульсом тока с плотностью  $j \approx 3 \cdot 10^5$  А/мм<sup>2</sup> имеет место

отрицательный температурный коэффициент удельного сопротивления в узком интервале температур.

Полученные данные позволяют утверждать, что микроструктура металлического проводника в процессе нагрева импульсом тока с мощностью  $\sim 10^7$  Вт претерпевает необратимые изменения, связанные с разрушением дальнего порядка и формированием гетерогенной микроструктуры расплава.

#### Список литературы

1. Лернер М. Электровзрывные нанопорошки неорганических материалов. Germany.: – LAP LAMBERT Academic Publishing, 2011. – 332 с.
2. Лебедев С.В., Савватимский А.И. Металлы в процессе быстрого нагревания электрическим током большой мощности // УФН. – 1984. – Т.144. – Вып.2. – С. 215 – 250.
3. Воробьев В.С., Малышенко С.П., Ткаченко С.И., Фортон В.Е. Чем инициируется взрыв проводника с током // Письма в ЖЭТФ. – 2002. – Т.75. – Вып.8. – С. 445 – 449.
4. Волков Н.Б., Майер А.Е., Седой В.С., Фенько Е.Л., Яловец А.П. Механизм генерации наноразмерных металлических частиц при электрическом взрыве проводников // ЖТФ. – 2010. – Т.80. – Вып.4. – С. 77 – 80.
5. Первиков А.В., Лернер М.И., Домашенко В.В. Фазовый состав и формирование наночастиц при электрическом взрыве латунных проводников // Изв.ВУЗов. Физика. – 2012. – Т.55. – №. 6/2. – С. 214 – 217.
6. Арсентьев П.П., Коледов Л.А. Металлические расплавы и их свойства. – М.: “Металлургия”, 1976. – 376 с.

#### ВЛИЯНИЕ ОБЪЕМНОГО НАНОСЕКУНДНОГО РАЗРЯДА В АТМОСФЕРАХ ВОЗДУХА, АРГОНА И АЗОТА АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УЗКОЗОННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{CdHgTe}$ .

*Д.В. Григорьев, к.ф.-м.н., А.С. Петерс, студент гр. 770  
Национальный исследовательский Томский государственный университет,  
634050, г.Томск  
E-mail: [alex.peters@mail.ru](mailto:alex.peters@mail.ru)*

В настоящее время разряды различных типов и электронные пучки широко используются для модификации приповерхностных слоев различных материалов. Особенностью подобных разрядов является комплексное воздействие плазмы плотного наносекундного разряда с удельной мощностью энерговыклада в сотни мегаватт на кубический сантиметр, сверхкороткого электронного пучка с широким энергетическим спектром и оптического излучения различных спектральных диапазонов из плазмы разряда.

Цель настоящей работы являлось исследование влияния объемного наносекундного разряда в различных газовых средах атмосферного давления на электрофизические свойства эпитаксиального материала  $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ , выращенного методом молекулярно-лучевой эпитаксии.

Для проведения исследований были подготовлены 3 серии образцов эпитаксиальных пленок КРТ р-типа проводимости ( $\rho = 1.1 \div 2.5 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ,  $\mu_p = 300 \div 500 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ ), выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии в ИФП СО РАН г. Новосибирска. Подготовленные образцы размещались в газовом диоде на медном аноде. В качестве источника импульсного напряжения использовался генератор РАДАН-220, формировавший импульсы напряжения с амплитудой  $\sim 230 \text{ кВ}$  (напряжение холостого хода), длительностью импульса на полувысоте  $\sim 2 \text{ нс}$  (на согласованной нагрузке) и временем нарастания  $\sim 0.5 \text{ нс}$ . Облучение образцов проводилось в импульсно-периодическом режиме с частотой следования импульсов 1 Гц. Воздействие проводилось в диапазоне 100  $\div$  1200 импульсов для серии образцов облученных в воздухе и 600, 1200 импульсов при облучении в атмосфере аргона и азота.

Электрофизические параметры образцов КРТ до и после воздействия разряда определялись из измерений эффекта Холла методом Ван дер Пау. Измерения проводились при постоянном токе, протекающем через образец ( $I = 1 \text{ мА}$ ), для двух направлений тока и двух направлений постоянного магнитного поля.

Анализ результатов измерения электрофизических параметров образцов эпитаксиальных пленок КРТ, подвергнутых воздействию в атмосфере воздуха показал, что после облучения в диапазоне 100  $\div$  1200 импульсов для всех образцов наблюдается увеличение проводимости. Причем для образцов, облученных в диапазоне импульсов от 100 до 400 наблюдается уменьшение значения коэффициента Холла. При этом на полевой зависимости коэффициента Холла наблюдается сдвиг точки инверсии знака коэффициента Холла в область более высоких магнитных полей со значения 0.17 Тл до значения 0.28 Тл. Увеличение числа импульсов воздействия объемного разряда до значения 600 импульсов приводит к инверсии знака коэффициента Холла. Дальнейшее увеличение числа импульсов воздействия приводит к уменьшению значения коэффициента Холла. Было выдвинуто предположение о том, что на поверхности или в приповерхностной области пленки образуется высокопроводящий слой n-типа, параметры которого таковы, что измеряемая полевая зависимость коэффициента Холла соответствует n-типу проводимости. Кроме того отмечено отсутствие релаксации электрофизических параметров облученных образцов в течение 3 месяцев.

Для образцов, облученных в аргоне и азоте, наблюдается изменение полевой зависимости коэффициента Холла аналогично случаю облучения в воздухе. Для образца, облученного при 1200 имп. в атмосфере азота (рис.1, а), после облучения в области 0.2 Тл наблюдается инверсия знака коэффициента Холла, которой нет на исходной полевой зависимости; для образца, облученного при 600 импульсах в атмосфере аргона (рис.1, б), после облучения для полевой зависимости коэффициента Холла заметно изменение знака в области более 0.2 Тл. Полевая зависимость данного образца соответствует полевой зависимости для материала n-типа проводимости. Было выдвинуто предположение о том, что на поверхности или в приповерхностной области пленки образуется высокопроводящий слой n-типа аналогичный случаю облучения в воздухе, параметры которого таковы, что измеряемая полевая зависимость коэффициента Холла соответствует n-типу проводимости. Интегральная проводимость образующегося высокопроводящего слоя n-типа составляет для азота порядка  $1 \times 10^{-2} \text{ Ом}^{-1}$  при 600 имп., и  $1 \times 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}$  при 1200 имп., для аргона  $5 \times 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}$  при 600 имп., и  $5 \times 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}$  при 1200 имп. Также

отмечена релаксация электрофизических параметров облученных эпитаксиальных пленок к исходным значениям в течение 6 месяцев.

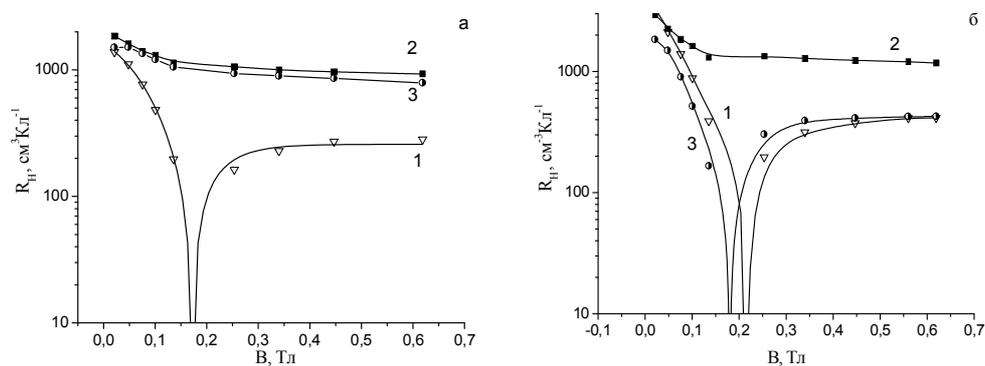


Рисунок 1. Полевая зависимость коэффициента Холла эпитаксиальных пленок КРТ до (1), после (2) и через 3 месяца (3) после воздействия объемного разряда в атмосфере: а) азота (1200 импульсов); б) аргона (600 импульсов).

Таким образом, полученные экспериментальные данные показывают, что воздействие импульсов объемного наносекундного разряда в воздухе, аргоне и азоте атмосферного давления приводит к изменению электрофизических свойств эпитаксиальных пленок КРТ, которое обусловлено, образованием в процессе воздействия приповерхностного высокопроводящего слоя n-типа проводимости. Полученные первые результаты показывают возможность применения подобных типов воздействий для разработки технологий целенаправленного изменения свойств узкозонных твердых растворов КРТ.

## СТАБИЛЬНОСТЬ ПАРАМЕТРОВ ВАКУУМНОГО ЭЛЕКТРОННОГО ДИОДА С ПЛОСКИМИ КАТОДАМИ.

*А.В.Полосков, студент гр. 4ТМ10, В.С.Есипов, студент гр. 4ТМ10  
Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,30,  
тел.(3822)-419-158  
E-mail: [poloskow@gmail.ru](mailto:poloskow@gmail.ru)*

### Введение

Применения импульсных ускорителей электронов в качестве источников электронных пучков для решения практических задач [1, 2] определяют ресурсные требования к параметрам узлов ускорителя. Время непрерывной работы с частотой будет зависеть от узла с минимальным ресурсом, которым является, на данный момент, катод вакуумного диода ускорителя. В результате экспериментальных исследований характеристик различных катодов ускорителя АСТРА-М было определено, что для длительной работы в частотном режиме оптимальным является планарный диод с плоским катодом [3]. Эмиссионная поверхность применяемого композиционного катода деградировала в процессе проведения экспериментов [4]. Фрагменты композиционного материала катода были обнаружены на стенках вакуумного объема диода и фольге выводного окна ускорителя, что является неприемлемым для непрерывной частотной работы ускорителя. Катод из композиционного материала был заменен катодом из меди с объемной пористостью

40%. Результаты и анализ исследований ресурсных свойств плоского катода, изготовленного из вспененной пористой меди, содержатся в данной статье.

### Экспериментальная установка

Для проведения экспериментов был изготовлен катод из пористой меди, аналогичный по размерам катоду из композиционного материала. Катоды крепились в обойму катододержателя, подключенного через высоковольтный изолятор к выводам генератора импульсов ускоряющего напряжения. Режим работы генератора ускорителя для всех экспериментов оставался неизменным, частота следования импульсов во время исследований составляла 10 имп/с.

Во время всего эксперимента давление в вакуумной камере находилось в пределах единиц на  $10^{-6}$  Торр.

Для оценки параметров работы диода с разными катодами использовалось диагностическое оборудование ускорителя АСТРА-М, схема включения которого приведена на рис.1. При частотной работе ускорителя регистрировались напряжение и полный ток вакуумного диода (рис. 2).

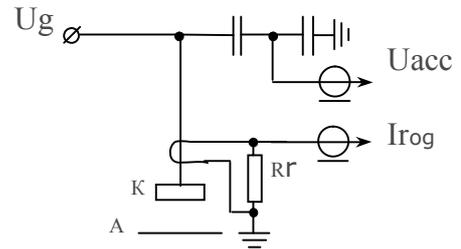


Рис. 1. Схема эксперимента. ( $U_{acc}$  – ускоряющее напряжение с емкостного делителя,  $I_r$  – ток с пояса Роговского)

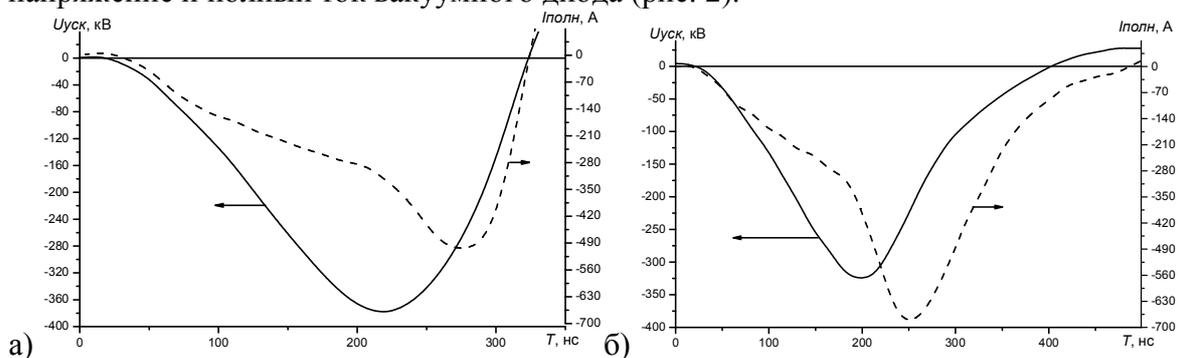


Рис. 2. Характерные осциллограммы тока и напряжения вакуумного диода ускорителя с катодом из пористой меди (а) и металлокерамическим катодом (б).

### Результаты и обсуждение

Усредненные по 16 точкам значения напряжения и полного тока вакуумного диода регистрировались каждые 100 импульсов. Изменение регистрируемых показателей за  $1 \times 10^4$  импульсов тока пучка иллюстрируется графиками, приведенными на рис. 3.

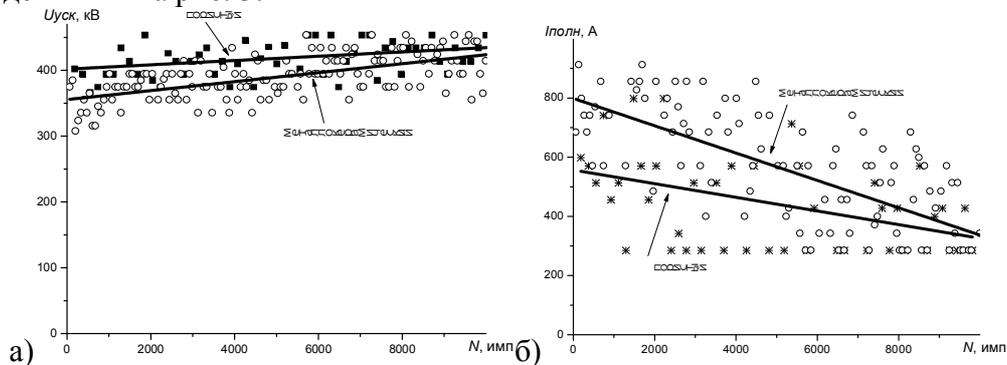


Рис. 3. Стабильность напряжения (а) и полного тока (б) электронного диода от количества импульсов.

Анализ угла наклона аппроксимирующих кривых рис.3 позволяет утверждать, что изменение характеристик медного пористого катода происходит медленнее, чем композиционного. После  $1 \times 10^4$  импульсов тока пучка разница характеристик становится незначительной. Кроме того, на основании данных рис. 3, можно заключить, что применение катода из композиционного материала позволяет развивать в диоде мощность на 27 % больше, чем с катодом из пористой меди.

Характеристики катодов восстанавливаются после абразивной обработки рабочей поверхности.

#### **Заключение**

Результаты проведенных исследований показывают, что применение медного катода с объемной пористостью 40% позволяет получить электронный пучок с более стабильными во времени параметрами, что предпочтительно для задач, связанных с длительным воздействием электронного пучка. Применение композиционного катода позволяет добиться предельных параметров электронного пучка и подходит для задач, требующих однократного, либо кратковременного  $\ll 10^4$  воздействия электронным пучком.

#### **Список литературы**

1. Кайканов М. И. , Ремнёв Г. Е. , Юдина Н. В. , Егоров И. С. , Лоскутова Ю. В. Исследование реологических свойств нефти при облучении импульсным сильноточным электронным пучком // Известия вузов. Физика. - 2012 - Т. 55 - №. 6/2 - С. 37-41
2. Очистка и стерилизация промышленно-бытовых стоков импульсным электронным пучком наносекундной длительности, Ремнев Г.Е., Степанов А.В., Войно Д.А., Егоров И.С., Кайканов М.И., Маслов А.С., Меринова Л.Р., Попов А.В., Сярг Б.А., Шиян Л.Н., Тезисы докладов 8-ой международной конференции ЯДЕРНАЯ И РАДИАЦИОННАЯ ФИЗИКА. – 2011. – С. 326.
3. Вагнер М. И. , Егоров И. С. , Кайканов М. И. , Прибытков Г. А. , Ремнёв Г. Е. , Савицкий А. П., Степанов А. В. Исследование характеристик планарного диода с композиционным катодом // Известия вузов. Физика. - 2011 - Т. 54 - №. 11/3 - С. 80-85
4. I.S. Egorov, G.E. Remnev, M.I. Kaikanov, E.I. Lukonin, V.S. Esipov, A.V. Poloskov, D.Yu. Kolokolov Repetitive source of pulsed electron beams // Известия вузов. Физика. - 2011 - №. 10/3

#### **ИЗМЕНЕНИЕ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТЕПЛОЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ZR-Y-O ПРИ ПОВЕРХНОСТНОЙ ОБРАБОТКЕ МЕДНОЙ ПОДЛОЖКИ ИОНАМИ ZR<sup>+</sup>.**

*Сейтбаев Н.А.*<sup>1</sup>, *магистрант группы 4АМ10, Нейфельд В.В.*<sup>2</sup>, *ведущий инженер, Сергеев О.В.*<sup>2</sup>, *научный сотрудник, Калашников М.П.*<sup>2</sup>, *ведущий инженер*

<sup>1</sup> *Национальный исследовательский Томский Политехнический Университет*

<sup>2</sup> *Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск, Россия,*

E-mail: [retc@ispms.tsc.ru](mailto:retc@ispms.tsc.ru)

Для повышения термоциклической стойкости системы «теплозащитное покрытие – подложка» большое значение может иметь не только достижение оптимальных характеристик структурно-фазового состояния и свойств покрытия, но

и состояние и свойства поверхностного слоя подложки, которые могут отличаться от объема материала. Именно вдоль поверхности подложки, граничащей с покрытием, происходит резкий скачок в изменении структурно-фазового состояния и физико-механических свойств системы «теплозащитное покрытие – подложка» [1]. Именно в области интерфейса возникает максимальная локализация полей упругих напряжений. Состояние поверхности подложки может в значительной мере влиять и на формирование структуры и свойств самого покрытия [2]. Поэтому актуальной задачей является изучение влияния структурно-фазового состояния поверхностного слоя медной подложки на структуру и свойства формирующегося на ней покрытия, а также на термомеханические характеристики в целом системы «покрытие – подложка».

При ионной обработке поверхностного слоя медной подложки под действием потока бомбардирующих ионов  $Zr^+$  с энергией от 200 до 1000 эВ образцы могут нагреваться в зависимости от применяемого нами режима обработки до температуры, находящейся в интервале от 100 до 700°C. При этом поверхностный слой модифицируется, изменяется его структурное состояние. С помощью сканирующего электронного микроскопа можно видеть, что относительно гладкая поверхность медной подложки (рис. 1а) (исключая царапины от механической полировки) в результате распыления (травления) сильноточным потоком ионов циркония приобретает вначале ямочную структуру, которая затем по мере увеличения поверхностной плотности ямок развивается в мелкоячеистую структуру (рис. 1б) со средним размером ячеек в пределах от 0,2 до 1 мкм, зависящим от режима ионной бомбардировки.

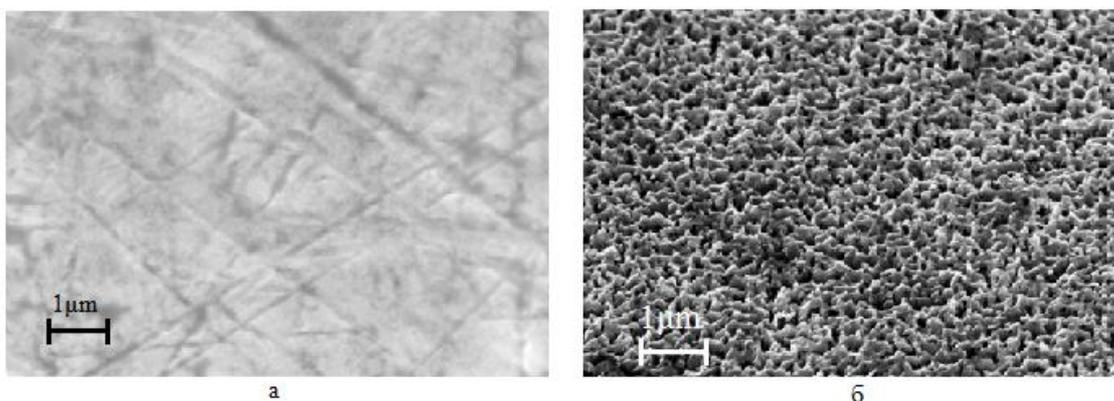


Рис. 1. Морфология поверхностного слоя медной подложки в исходном состоянии (а) и после обработки потоком ионов  $Zr^+$  при потенциале смещения на подложке 900 В и токе разряда 60А в течение 10 мин. (б), наблюдаемая с помощью сканирующей электронной микроскопии.

Очевидно, такое изменение морфологии поверхностного слоя медной подложки должно оказывать положительное влияние на прочностные свойства и адгезию формирующегося на ней покрытия. И действительно, проведенное акустоэмиссионным методом исследование адгезии покрытий  $Zr-Y-O$  обнаруживает ее значительное повышение в  $\sim 5,3$  раза при осаждении покрытий на предварительно наноструктурированную ионами циркония медную подложку.

Концентрация атомов циркония, достигающая на поверхности подложки при определенных режимах обработки 100 ат.%, с ростом глубины на 0,1-0,2 мкм уменьшается до 80-90 ат.%, далее сохраняет эти значения до глубины 0,4-2,0 мкм в

зависимости от режима обработки и затем плавно уменьшается до нуля (рис. 2). С увеличением энергии ионов и плотности ионного тока в значительной степени повышается уровень концентрации внедренных ионов циркония и глубина их проникновения в медную подложку. Так, увеличение потенциала смещения от 800 до 900 В и тока разряда от 50 до 60 А повышает концентрацию циркония в поверхностном слое медной подложки от 80 до 90 ат.% и толщину этого легированного цирконием слоя от 480 до 1300 нм (рис. 2).

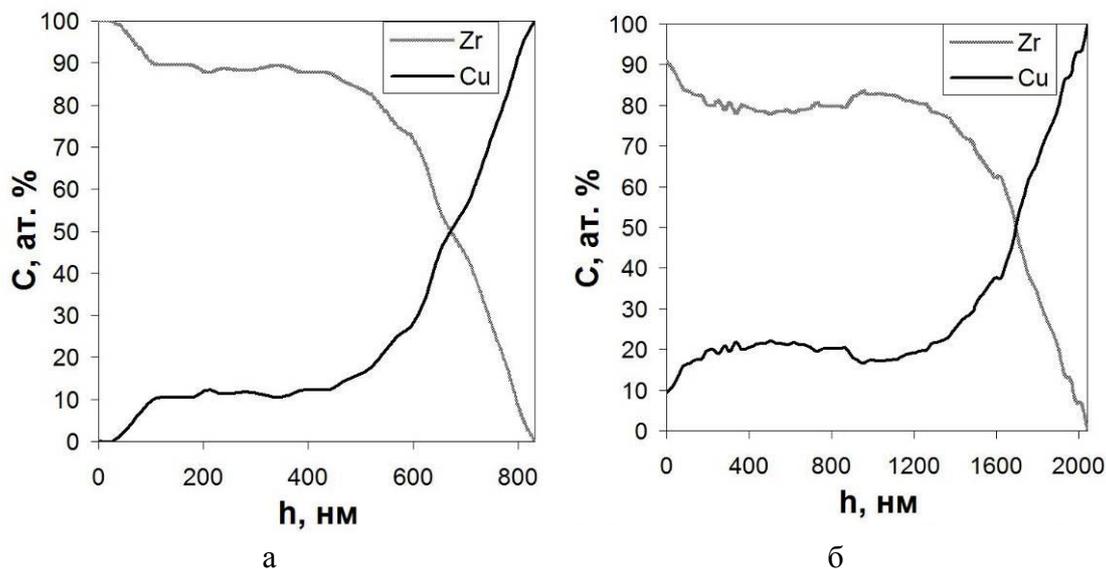


Рис. 2. Концентрационный профиль поверхностного слоя медной подложки, обработанной потоком ионов  $Zr^{+}$  при потенциале смещения на подложке 800 В и токе разряда 50А в течение 8 мин. (а) и при потенциале смещения на подложке 900 В и токе разряда 60А в течение 2,5 мин. (б). Метод масс-спектрометрии вторичных ионов.

При исследовании структуры и фазового состава методом РСА установлено, что в поверхностном слое медной подложки образуются дополнительные фазы:  $CuZr_2$  и  $Zr$ , (рис.3). Интенсивность рефлексов г.ц.к. кристаллической решетки меди резко уменьшаются и происходит их значительное уширение, что свидетельствует в пользу протекания процесса ионно-стимулированного процесса рекристаллизации и наноструктурирования меди в поверхностном слое подложки. В результате уменьшается температурный коэффициент линейного расширения поверхностного слоя подложки от характерного для меди значения  $16,7-22,1 \times 10^{-6} K^{-1}$  в температурном интервале 293-1273К до  $14-18 \times 10^{-6} K^{-1}$  и повышается микротвердость поверхностного слоя от 1,2 ГПа (исходная подложка) до 4,1 ГПа. Таким образом, различие в величине термомеханических свойств наноструктурированного ионами циркония поверхностного слоя медной подложки и покрытия на основе  $Zr-Y-O$  уменьшается, что должно приводить к повышению термоциклической стойкости трехслойной системы “теплозащитное покрытие – наноструктурированный поверхностный слой подложки – подложка”.

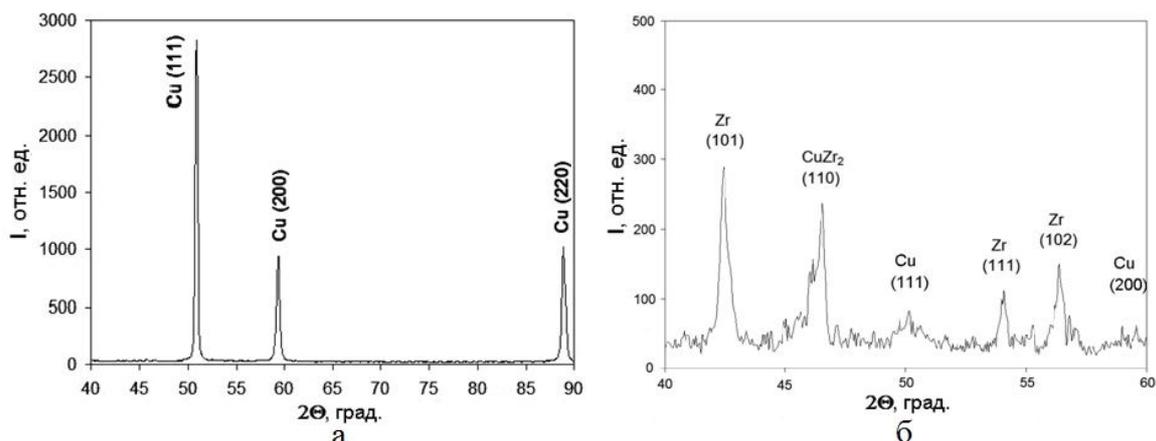


Рис. 3. Рентгенограмма поверхностного слоя медной подложки в исходном состоянии (а) и обработанного потоком ионов  $Zr^+$  при потенциале смещения на подложке 900 В и токе разряда 50 А в течение 5 мин. (б).

И, действительно, испытания на термоциклическую стойкость покрытий на основе  $Zr-Y-O$  показывают ее увеличение в  $\sim 2,5$  раза при предварительной бомбардировке подложки ионами  $Zr^+$  (рис.4).

Наноструктурирование подложки с помощью ионной бомбардировки тяжелыми ионами  $Zr^+$  существенно влияет также на адгезию покрытий, увеличивая ее в  $\sim 5$  раз по сравнению с покрытием  $Zr-Y-O$ , нанесенным на необработанную подложку (рис.4).

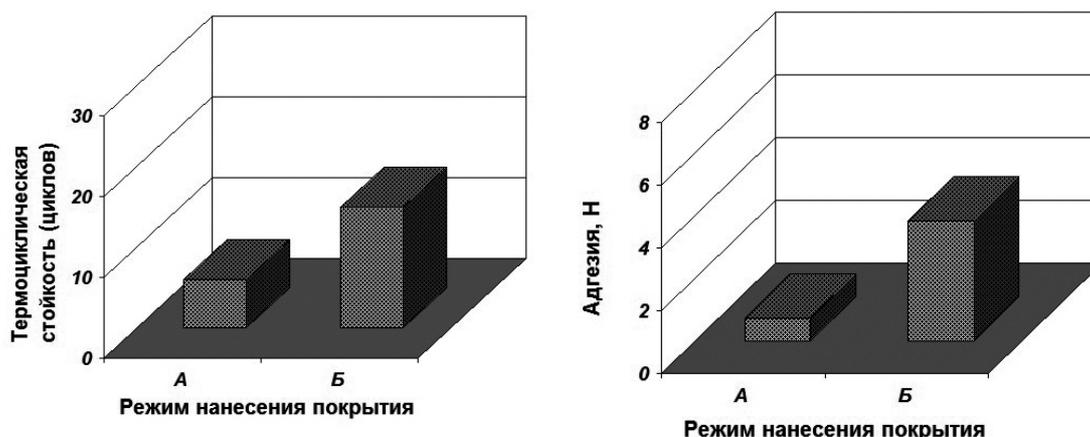


Рис. 4. Изменение термоциклической стойкости и адгезии покрытий  $Zr-Y-O$  в зависимости от режима их нанесения: А – на исходную подложку, Б – на подложку, наноструктурированную сильноточным потоком ионов  $Zr^+$ .

### Заключение

Для повышения термоциклической стойкости системы «теплозащитное покрытие – подложка» большое значение имеет состояние и свойства поверхностного слоя подложки. Именно вдоль поверхности подложки, граничащей с покрытием, (область интерфейса) происходит резкий скачок в изменении структурно-фазового состояния и физико-механических свойств системы «теплозащитное покрытие – подложка», возникает максимальная локализация полей упругих напряжений. Состояние поверхности подложки в значительной степени

влияет на формирование структуры и свойств самого покрытия. При обработке поверхностного слоя медной подложки потоком ионов тяжелых металлов с энергией до 1000 эВ и плотностью тока до 1 мА/см<sup>2</sup> поверхностный слой модифицируется на глубину до 3 мкм, изменяется его химический состав и структурно-фазовое состояние. Морфология поверхности приобретает мелкочаеистую структуру со средним размером ячеек в пределах от 200 до 1000 нм, зависящим от режима ионной бомбардировки. Концентрация атомов циркония, достигающая на поверхности подложки при определенных режимах обработки 100 ат.%, с ростом глубины на 0,1-0,2 мкм уменьшается до 80-90 ат.%, далее сохраняет эти значения до глубины 0,4-2,0 мкм в зависимости от режима обработки и затем плавно уменьшается до нуля. С увеличением энергии ионов и плотности ионного тока в значительной степени повышается уровень концентрации внедренных ионов циркония и глубина их проникновения в медную подложку. В поверхностном слое образуются дополнительные фазы: CuZr<sub>2</sub> и Zr. Значительно понижается интенсивность и происходит уширение рефлексов меди, что свидетельствует о протекании ионно-стимулированного процесса рекристаллизации и наноструктурирования меди в поверхностном слое подложки. В результате уменьшается температурный коэффициент линейного расширения поверхностного слоя подложки от характерного для меди значения  $16,7-22,1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  до  $14-18 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  и повышается микротвердость поверхностного слоя от 1,2 до 4,1 ГПа. При этом возрастает их термоциклическая стойкость осаждаемых на нее покрытий Zr-Y-O в ~2,5 раза.

Авторы выражают благодарность научному руководителю д.т.н. доценту Сергееву В.П. за постановку задачи, помощь в организации исследований, обсуждение полученных результатов, научному сотруднику ИФПМ СО РАН Федорищевой М.В. за проведение исследований РСА и научному сотруднику ИФПМ СО РАН Воронову А.В. за проведение исследований адгезии покрытий.

#### Список литературы

1. Панин В.Е., Сергеев В.П., Ризаханов Р.Н., Сергеев О.В., Панин С.В., Бармин А.А., Голиков А.Н., Почивалов Ю.И., Полянский М.Н. Наноструктурирование покрытий – новый путь создания специальных материалов для улучшения характеристик изделий космической техники // Сборник статей по материалам Второй международной конференции «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов». – Москва. – 2007. – С. 357-359.
2. Волкова Л.И., Волков Н.Н., Губертов А.М., Миронов В.В. Тепловая защита ракетных двигателей // Известия РАН. Серия энергетика. – 2004. – №5. – С.19-32.
3. Панин В.Е., Сергеев В.П., Панин А.В. Наноструктурирование поверхностных слоев конструкционных материалов и нанесение наноструктурных покрытий. Томск: изд-во ТПУ. – 2008. – 285 с.
4. Панин В.Е., Сергеев В.П., Моисеенко Д.Д., Почивалов Ю.И. Научные основы формирования теплозащитных и износостойких многослойных покрытий системы Si-Al-N и Zr-Y-O // Физическая мезомеханика. – 2011. – Т. 14. – № 6. – С. 5–14.
5. Андриевский Р.А., Спивак И.И. Нитрид кремния и материалы на его основе. М.: Металлургия. – 1984. – 136 с.

6. Сергеев В.П., Яновский В.П., Параев Ю.Н., Сергеев О.В., Козлов Д.В., Журавлев С.А. Установка ионно-магнетронного напыления нанокристаллических покрытий (КВАНТ) // Физическая мезомеханика. – 2004. – Т.7. Спец. выпуск. Ч.2. – С. 333-336.
7. Сергеев В.П., Федорищева М.В., Сунгатулин А.Р., Никалин А.Ю., Нейфельд В.В. Структура и термомеханические свойства покрытий на основе Si-Al-N при осаждении методом импульсного магнетронного распыления // Известия ТПУ. – 2011. – Т.319. – № 2. – С.103–108.
8. Сергеев В.П., Нейфельд В.В., Сунгатулин А.Р., Сергеев О.В., Федорищева М.В., Никалин А.Ю. Увеличение термоциклической стойкости покрытий на основе Zr-Y-O путем оптимизации режимов осаждения // Известия ТПУ. – 2010. –Т. 317. – № 2. – С. 111 – 115.

### **МОДИФИКАЦИЯ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ СИЛУМИНА, ОБРАБОТАННОГО ВЫСОКОИНТЕНСИВНЫМ ИМПУЛЬСНЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ СУБМИЛЛИСЕКУНДНОЙ ДЛИТЕЛЬНОСТИ ВОЗДЕЙСТВИЯ**

*А.В. Ткаченко, студент группы 13а93, Е.А. Петрикова, аспирант, Ю.Ф. Иванов  
д.ф.-м.н., профессор  
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30,  
тел. (3822)- 42-72-42  
E-mail: tkachenkoav@tpu.ru*

#### **Введение**

В последнее время эффективным направлением улучшения служебных характеристик материала является модификация рабочих поверхностей за счет термоупрочнения, достигаемого при использовании концентрированных потоков энергии, позволяющих воздействовать на материал большими плотностями энергии за относительно короткие промежутки времени [1-5]. Перспективным методом этой группы является воздействие высокоинтенсивными электронными пучками субмиллисекундной длительности (50...200 мкс).

Цель настоящей работы – выявление закономерностей модификации структуры поверхностного слоя силумина, подвергнутого обработке высокоинтенсивными электронными пучками субмиллисекундной длительности воздействия (50 - 200 мкс).

#### **Материал и методика исследования**

Объектом исследований являлись образцы силумина эвтектоидного состава в литом состоянии [6]. Образцы в виде цилиндров подвергали обработке высокоинтенсивным импульсным электронным пучком на установке «SOLO»

(Институт сильноточной электроники СО РАН). Параметры электронно-пучковой обработки: плотность энергии пучка электронов  $E_s = 20 \text{ Дж/см}^2$ , длительность импульса пучка электронов  $\tau = 150 \text{ мкс}$ , частота следования импульсов облучения  $0,3 \text{ с}^{-1}$ , количество импульсов облучения  $N = 1, 5, 10 \text{ и } 50$ . Структуру поверхности обработки и поверхностного слоя анализировали на оптическом микроскопе (прибор микровизор  $\mu\text{Vizo-MET-221}$ ) и сканирующем электронном микроскопе (прибор SEM-515 Philips). Прочностные характеристики модифицированного слоя изучали, определяя микротвердость на приборе ПМТ-3.

### Результаты исследования и их обсуждение

В исходном состоянии (состояние перед облучением электронным пучком) исследуемый силумин является структурно неоднородным материалом и по морфологическому признаку (рис. 1), и по элементному составу, и может быть условно разбит на следующие структурные составляющие (области). Во-первых, это области, преобладающим элементом которых является алюминий (рис. 1, область №1), во-вторых, области эвтектики преимущественно пластинчатого типа, т.е. области, в которых закономерным образом чередуются пластинки кремния и алюминия (рис. 1, область №2).

Механические свойства поверхности облучения и поверхностного слоя характеризовали, определяя микротвердость по методу Виккерса на приборах ПМТ-3 и Wilson Instruments 402MVD. При измерении микротвердости разделяли области №1 и №2, т.е. области, обогащенные алюминием или кремнием (рис. 2). Выполненные таким образом исследования показали, что величина микротвердости исходного силумина (силумина перед облучением электронным пучком) существенным образом зависит от области ее определения. Было установлено, что среднее значение микротвердости областей, обогащенных алюминием, равно 1216 МПа; областей, обогащенных кремнием – 1308 МПа.

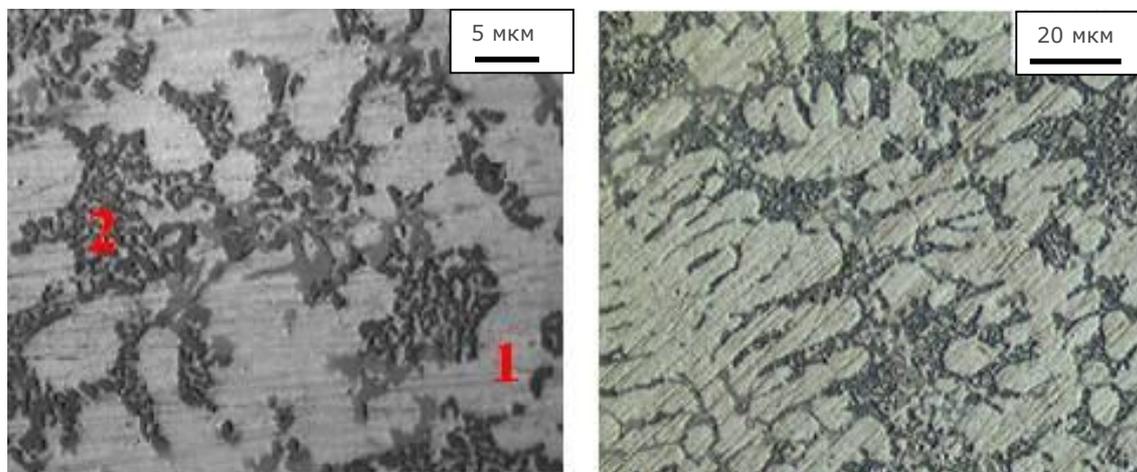


Рис. 1. Морфология структуры исходного образца

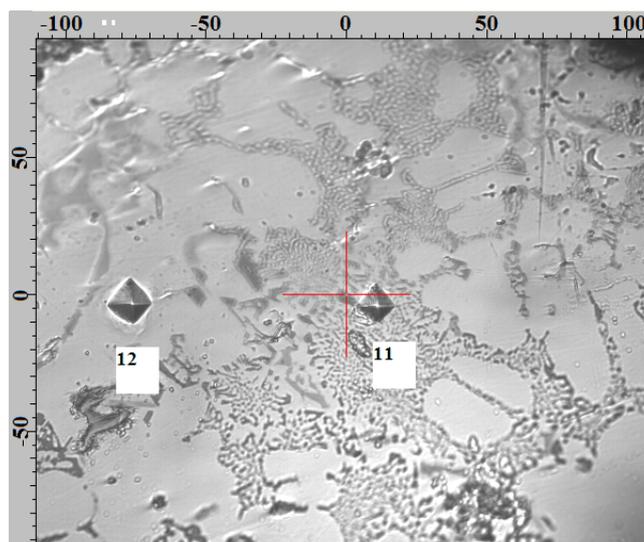


Рис. 2 Изображение отпечатков алмазной пирамидки на поверхности силумина, находящегося в исходном (литом) состоянии

Облучение силумина высокоинтенсивным электронным пучком субмиллисекундной длительности воздействия приводит к плавлению поверхностного слоя и формированию градиентной структуры. Толщина расплавленного слоя зависит от параметров пучка электронов и для использованного в работе случая достигает  $\sim 20$  мкм. Характерное изображение структуры приповерхностного слоя силумина, обработанного электронным пучком, приведено на рис. 3, а. Отчетливо видно, что плавление поверхностного слоя силумина и последующая высокоскоростная кристаллизация приводят к формированию высокодисперсной структуры, элементы которой методами сканирующей электронной микроскопии травленого поперечного шлифа практически не выявляются.

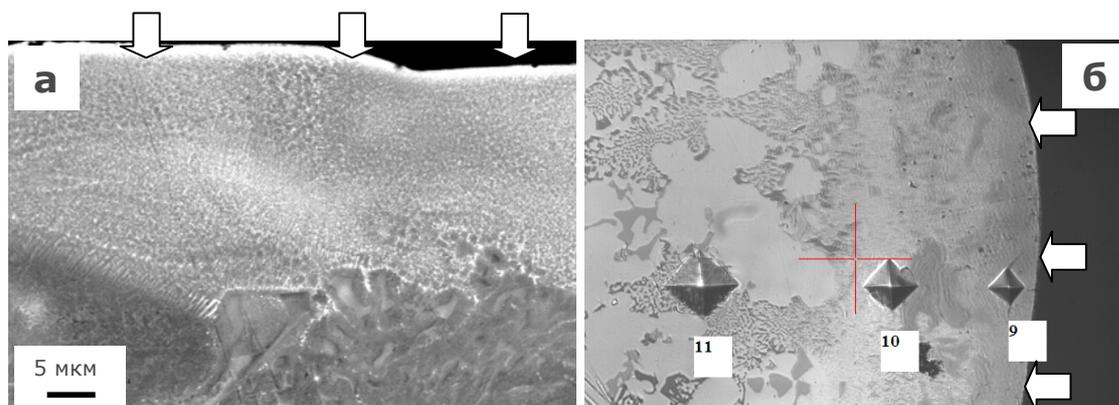


Рис. 3. Морфология поперечного сечения образца силумина, обработанного высокоинтенсивным электронным пучком; стрелками указана поверхность облучения; на (б) приведены отпечатки алмазной пирамидки.

Можно ожидать, что существенное измельчение структуры силумина приведет к увеличению прочностных свойств приповерхностного слоя образца. Действительно, определение микротвердости поверхности облучения выявило увеличение микротвердости поверхностного слоя в  $\sim 1,5$  раза по отношению к сердцевине образца.

Весьма важной характеристикой материала с модифицированным поверхностным слоем является толщина упрочненного слоя и наличие дефектов (микропор и микротрещин) на поверхности раздела упрочненного слоя и основного материала. Эти характеристики удобно определять, анализируя структуру и свойства поперечных шлифов (рис. 3). Анализируя приведенные на данном рисунке микрофотографии структуры, можно констатировать отсутствие в переходном слое микропор и микротрещин (рис. 3, а), т.е. наблюдается достаточно плавный переход от структуры скоростной кристаллизации к основному объему материала. Одновременно с этим, формирование высокодисперсной структуры поверхностного слоя приводит к его упрочнению, что отчетливо выявляется уже при визуальном анализе изменения размеров отпечатков алмазной пирамидки по мере удаления от поверхности облучения (рис. 3, б).

Построение профилей микротвердости приповерхностного слоя силумина, обработанного высокоинтенсивным электронным пучком, позволило выявить толщину упрочненного слоя и определить оптимальный режим облучения данного материала. Результаты исследований приведены на рис. 4. Отчетливо видно, что оптимальным режимом обработки, с точки зрения увеличения прочностных характеристик, является режим облучения при 5 имп. воздействия пучка электронов. В этом случае толщина упрочненного слоя превышает  $\sim 70$  мкм, твердость приповерхностного слоя увеличивается в 1,5 раза, по отношению к объему образца.

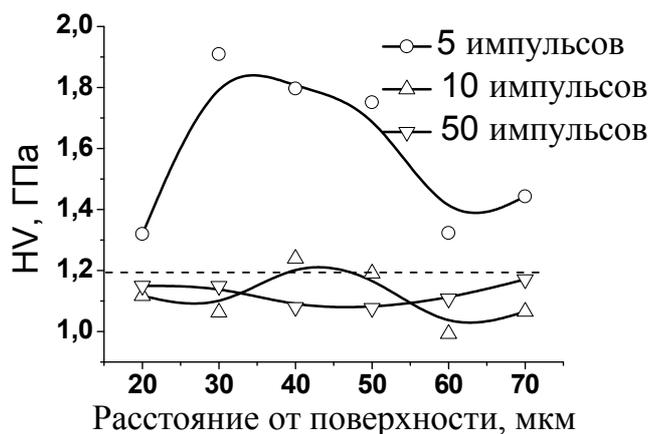


Рис. 4 Профили микротвердости силумина, подвергнутого обработке импульсным электронным пучком ( $\tau = 150$  мкс,  $E_s = 20$  Дж/см<sup>2</sup>).

### Выводы

Проведена обработка поверхности силумина высокоинтенсивным электронным пучком субмиллисекундной длительности воздействия на установке «SOLO». Установлено, что облучение образцов силумина приводит к плавлению поверхностного слоя толщиной до 20 мкм, формированию высокодисперсной градиентной структуры вследствие скоростной кристаллизации, увеличению в  $\sim 1,5$  раза (по отношению к сердцевине) микротвердости поверхностного слоя толщиной не менее 70 мкм при оптимальном режиме облучения (20 Дж/см<sup>2</sup>; 150 мкс; 0,3 Гц).

Работа выполнена в рамках государственного задания «Наука».

### Список литературы

1. Кадыржанов К.К., Комаров Ф.Ф., Погребняк А.Д., Русаков В.С., Туркебаев Т.Э. Ионно-лучевая и ионно-плазменная модификация материалов. – М.: Изд-во МГУ, 2005. – 640 с.
2. Rotshtein V., Ivanov Yu., Markov A., Surface treatment of materials with low-energy, high-current electron beams. Chapter 6 in Book "Materials surface processing by directed energy techniques" p. 205-240. Ed. by Y. Pauleau, Elsevier, 2006, 736 p.
3. Коваль Н.Н., Иванов Ю.Ф. Наноструктурирование поверхности металлокерамических и керамических материалов при импульсной электронно-пучковой обработке // Известия вузов. Физика. - 2008. - №5. - С. 60-70.
4. Гришунин В.А., Громов В.Е., Иванов Ю.Ф., Денисова Ю.А. Электронно-пучковая модификация структуры и свойств стали. – Новокузнецк: «Полиграфист», 2012. – 308 с.
5. Глезер А.М., Громов В.Е., Иванов Ю.Ф., Шаркеев Ю.П. Наноматериалы: структура, свойства, применение. – Новокузнецк: Изд-во «Интер-Кузбасс», 2012. – 423 с.
6. Поршневые силумины: Учебное пособие. Колл. авторов. Под научной редакцией Афанасьева. – Кемерово: Полиграф, 2005. – 161 с.

## ВЛИЯНИЕ ЛОКАЛЬНОЙ ИМПУЛЬСНОЙ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ ИЗ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО ХРОМОВАНАДИЕВОГО ЧУГУНА

*Толстокулаков А.М., Зиганишин А.И.*

*Научный руководитель: ДАМПИЛОН Б.В., научный сотрудник, к.т.н.*

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 634050,*

*Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30*

*ФГБУН Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, 634021,*

*Россия, Томск*

*E-mail: Ist.Jimmy@mail.ru*

### 1. Введение

Обработка поверхности различных металлов и сплавов концентрированными потоками энергий все шире применяется в инженерии поверхности. Целью такой обработки является модифицирование структуры и улучшение эксплуатационных свойств рабочего поверхностного слоя деталей машин и конструкций. Ресурс работы тяжело нагруженных деталей в основном определяется износостойкостью их рабочей поверхности. Рабочая поверхность детали защищается от износа покрытием или модифицированным слоем, а прочность и вязкость детали в целом обеспечивается стальной основой.

Во многих работах авторами предпринята попытка модифицирования поверхности материалов широкоапертурным пучком с целью повышения эксплуатационных свойств значительной по площади поверхности изделия. В

результате такой обработки формируется модифицированный слой глубиной несколько десятков микрон. Основными недостатками такой обработки являются: незначительная глубина модифицированного слоя и сплошная граница раздела, создающая сильнонапряженное состояние между модифицированным слоем и основным материалом, значительно отличающимися по структуре и свойствам (рис.1а). Мягкие материалы при такой обработке еще способны обеспечить релаксацию напряжений на границе раздела, а высокопрочные легированные сплавы с элементами внедрения за счет значительной разницы в свойствах модифицированного слоя и основного материала уже не способны выдерживать напряжения на границе раздела, и релаксация напряжений происходит с образованием трещин в модифицируемом слое. Для эффективной релаксации напряжений необходимо создавать прерывистую границу раздела в процессе модифицирования поверхностных слоев. Для данного эффекта можно использовать локальную обработку поверхности материала сфокусированным в точку электронным пучком или развернутого в линию. В результате можно сформировать локальные модифицированные зоны на глубину несколько сотен микрон и разграниченные прослойками исходного материала.

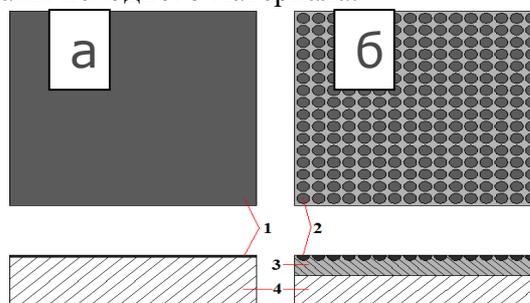


Рис.1 Схематическое изображение образцов со сплошным модифицированным слоем (а) и с дискретным точечным распределением модифицированных зон в квадратной упаковке (б): 1 – модифицированный слой; 2 – модифицированная зона; 3 – наплавленное покрытие; 4 – материал упрочняемого изделия.

Одной из перспективных для нанесения покрытий и модифицирования поверхностного слоя является вакуумная электронно-лучевая технология. Технология позволяет наносить на детали тонкие покрытия в режиме напыления, покрытия значительной толщины в режиме наплавки порошковых материалов, а также производить обработку поверхности непрерывными и импульсными пучками электронов. Использование комплекса режимов электронно-лучевой технологии позволит конструировать рабочую поверхность тяжело нагруженных деталей машин и механизмов.

В настоящей работе представлены результаты исследования структуры и некоторых свойств модифицированных зон, полученных локальной импульсной электронно-лучевой обработкой на поверхности покрытий из хромованадиевого чугуна.

## 2. Материал и методики исследований

Покрытия из эвтектического хромованадиевого чугуна были нанесены на подложки из малоуглеродистой стали методом электронно-лучевой наплавки (ЭЛН) в вакууме. Толщина наплавленных покрытий 2 мм. После шлифовки поверхность покрытий была локально обработана импульсным сфокусированным в точку ( $\varnothing 1$

мм) электронным лучом с дискретным точечным распределением в квадратной упаковке по площади поверхности покрытия (рис.1б). Каждая модифицированная зона образована в результате одного импульса электронного пучка с длительностью 15 миллисекунд. Микроструктуру модифицированных зон исследовали с помощью растрового электронного микроскопа Leo Evo 50 с использованием микрорентгеноспектрального анализа. Твердость модифицированных зон измеряли с помощью измерительного комплекса Nanotest. Термическую обработку образцов проводили в вакуумной печи при различных температурах от 500 до 1100°C с выдержкой 30 минут.

### 3. Результаты исследований и их обсуждение

В результате локальной импульсной обработки электронным лучом на поверхности покрытия из хромованадиевого чугуна сформировались модифицированные зоны (зоны импульсного воздействия). Диаметр каждой зоны на поверхности составил порядка 500-600 мкм, с глубиной 400-500 мкм. Между модифицированными зонами остались прослойки покрытия, не подвергавшиеся воздействию электронного луча и необходимые для релаксации напряжений на границе раздела основного материала с модифицированными зонами. Модифицированные зоны образовались через жидкую фазу. При воздействии импульсного (15 мсек.) сфокусированного в точку пучка электронов на поверхность покрытия, материал в зоне воздействия быстро нагревается до температуры плавления и мгновенно кристаллизуется за счет интенсивного отвода тепла в объем материала. В результате такого воздействия материал в зоне воздействия находится в сильнонеравновесном структурном состоянии. Процесс можно характеризовать как закалку из жидкого состояния.

Результаты исследований с использованием растровой электронной микроскопии показали значительное изменение структуры модифицированных зон по сравнению со структурой исходного покрытия. Модифицированные зоны состоят из двух фаз. Первая фаза представляет собой сильнопересыщенный аустенит, а вторая – ультрадисперсные зародыши эвтектики, имеющие характерную для эвтектики разветвленную форму. Аустенитная фаза имеет однородную структуру, занимает основной объем модифицированной зоны и фактически не травится «царской водкой». После травления сильнопересыщенный аустенит имеет вид сплошного каркаса с вытравленными участками зародышей эвтектики (рис.2а).

В результате обработки покрытий из эвтектического хромованадиевого чугуна импульсным электронным лучом формируются модифицированные зоны с сильнонеравновесным структурно-фазовым состоянием. С целью приведения материала модифицированной зоны в более равновесное структурное состояние был проведен отжиг образцов при различных температурах. Результаты исследования показали, что после отжига при  $T=500^{\circ}\text{C}$  (рис.2б) наблюдается распад сильнопересыщенного аустенита на эвтектоид с наноразмерными структурными аморфной фазы. Структура распавшейся аморфной фазы имеет вид эвтектики с наноразмерными структурными составляющими. Отжиг при более высоких температурах ( $700-800^{\circ}\text{C}$ ) приводит также к распаду аморфной фазы, заметному росту и коагуляции карбидной фазы эвтектики (рис.2в, г). После отжига при  $1100^{\circ}\text{C}$  карбидная фаза уже представлена в виде отдельных частиц имеющих дисперсность

1-2 мкм (рис.2д). Вторичные карбиды в зависимости от режимов термообработки имеют дисперсность от десятков нанометров до единиц микрометров, равномерно распределяясь в объеме модифицированных зон. Импульсная локальная обработка сфокусированным электронным лучом покрытий из эвтектического хромованадиевого чугуна, полученных электронно-лучевой наплавкой и последующий высокотемпературный отжиг приводят к значительному изменению структуры материала в модифицированных зонах относительно материала покрытия. Формируя сверхнеравновесное структурное состояние материала, можно в дальнейшем управлять его структурой последующей термической обработкой.

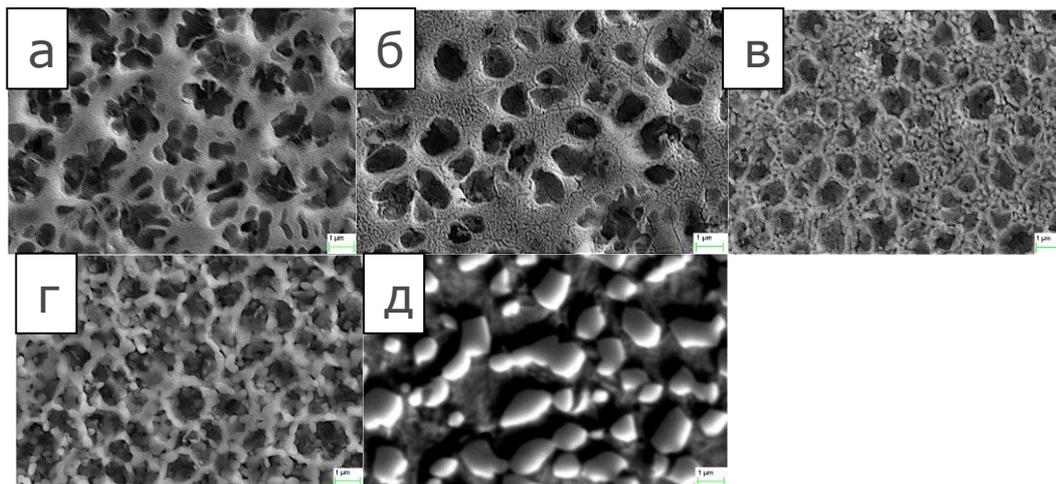


Рис.2. Микроструктура модифицированных зон после отжига при различных температурах (травление в «Царской водке»): а – без ТО (исходная структура); б - 500°C; в – 700°C; г – 800°C; д – 1100°C.

Проведенные измерения с помощью измерительного комплекса NanoTest показали, что материал модифицированных зон имеет очень низкие показатели твердости и модуля упругости (рис.3а, б). Низкие значения указанных свойств, вероятно, связаны с аморфным метастабильным состоянием основной фазы. Последующий высокотемпературный отжиг образцов приводит к значительному увеличению твердости и модуля упругости модифицированных зон. Вероятно, с увеличением температуры отжига за счет диффузионных процессов происходит достраивание карбидов до равновесного стехиометрического состава с увеличением их твердости и модуля упругости.

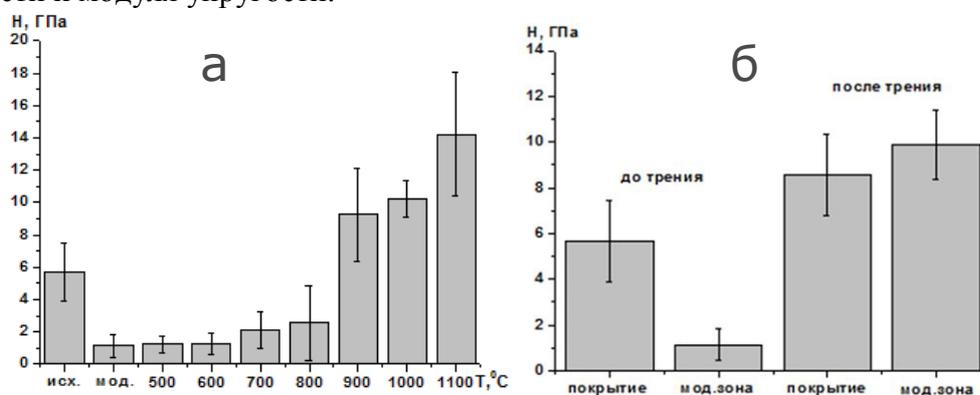


Рис.3. Свойства модифицированных зон после отжига при различных температурах (исх. – исходное покрытие; мод. – модифицированная зона): а – твердость; б – модуль упругости.

### **Заключение**

Локальная импульсная электронно-лучевая обработка покрытий из эвтектического хромованадиевого чугуна приводит к образованию модифицированных зон с сильнонеравновесным структурным состоянием.

Материал модифицированной зоны состоит из сильнопересыщенного аустенита и зародышей эвтектики.

Модифицированные зоны имеют низкие показатели твердости из-за значительного количества сильнопересыщенного аустенита.

Последующий отжиг образцов при 500°C приводит к распаду сильно пересыщенного аустенита на эвтектоид с наноразмерными структурными составляющими.

Увеличение температуры отжига до 1100°C приводит к значительному росту и коагуляции карбидной фазы.

Отжиг образцов в диапазоне 900-1100°C приводит к значительному увеличению твердости модифицированных зон. Повышение твердости вероятно связано с достраиванием карбидов до равновесного стехиометрического состава в указанном диапазоне температур.

Использование комплексной технологии включающей в себя электронно-лучевую наплавку, импульсную электронно-лучевую обработку и термическую обработку позволит конструировать поверхностные слои с высокими эксплуатационными свойствами на рабочей поверхности тяжело нагруженных деталей.

### **Список литературы**

1. Овчаренко В.Е., Псахье С.Г., Лапшин О.В., Колобова Е.Г. Модификация металлокерамического сплава электронно-импульсной обработкой его поверхности // Изв-я Томского политехнического университета. Технические науки. 2004. Том 37. №6. С. 75-80.
2. Полетика И.М., Гнусов С.Ф., Голковский М.Г. и др. Создание упрочняющих покрытий электронно-лучевой наплавкой и последующей импульсной обработкой электронным пучком // Упрочняющие технологии и покрытия. 2011. №1. С. 15-22.

### **ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ ИОННОГО ПУЧКА, ФОРМИРУЕМОГО ДИОДОМ С МАГНИТНОЙ САМОИЗОЛЯЦИЕЙ**

*Хайлов И.П., Исакова Ю.И.*

*Научный руководитель: Пушкарев А.И., д. ф.-м. н.*

*Томский политехнический университет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30*

*E-mail: khailov@tpu.ru*

### **Аннотация.**

Представлены результаты исследования стабильности генерации пучка гигаватной мощности, формируемого полосковым фокусирующим диодом со взрывоэмиссионным катодом в режиме магнитной самоизоляции. Исследования проведены на ускорителе ТЕМП-4М в режиме формирования двух импульсов –

первый отрицательный (300-500 нс, 100-150 кВ) и второй положительный (150 нс, 200-250 кВ). Получено, что в серии импульсов стандартная девиация плотности энергии пучка не превышает 10-11% при нестабильности амплитуды импульса плотности ионного тока более 20-30%. Плотность ионного тока слабо зависит от величины ускоряющего напряжения и других выходных параметров ускорителя, коэффициент детерминации  $R < 0.3$ . В тоже время полная энергия пучка и плотность энергии однозначно определяются параметрами ускорителя,  $R > 0.9$ . Полученные результаты можно объяснить эффективной перезарядкой ускоренных ионов в процессе упругого взаимодействия с молекулами остаточного газа в анод-катодном зазоре. В этом случае ионный диод формирует комбинированный пучок, состоящий из ускоренных ионов и ускоренных нейтральных атомов, образованных в результате перезарядки части ускоренных ионов. Большой ресурс работы ионных диодов с магнитной самоизоляцией и взрывоэмиссионным катодом (**более  $10^7$  импульсов**), высокая стабильность генерации пучка в серии импульсов делает их перспективным для различных технологических применений.

### 1. Введение.

Планарные диоды со взрывоэмиссионным катодом широко используются для генерации импульсных ионных пучков большой площади с плотностью энергии выше  $0.5 \text{ Дж/см}^2$ . Наиболее важными параметрами генератора пучка заряженных частиц, определяющие возможность его технологического применения, являются ресурс непрерывной работы и стабильность параметров в серии импульсов. Концентрация ионов в импульсных ионных пучках гигаватной мощности не превышает  $10^{12} \text{ см}^{-3}$ , и основным фактором, определяющим изменение свойств изделия, является тепловое воздействие, а не имплантация ионов. Поэтому для контроля и оптимизации режима обработки изделий важна стабильность плотности энергии пучка в серии импульсов. В большинстве генераторов мощных ионных пучков (МИП) используется ионный диод с внешней магнитной изоляцией с двумя соосными цилиндрическими катодами (barrel diode), между которыми формируется магнитное поле. В работе Н.А. Davis *et al.* [1] приведены результаты исследования параметров МИП, формируемого barrel diode (400 кэВ, 30 кА, 0.5 мкс). Стандартная девиация плотности энергии МИП в серии импульсов, рассчитанная по показаниям коллимированного цилиндра Фарадея (КЦФ) с магнитной отсечкой и с использованием тепловизионной диагностики, составляла 30-40%. Статистический анализ выполнен по показаниям четырех КЦФ и по термограммам для серии 9-11 импульсов. Результаты систематических исследований стабильности генерации МИП в диоде с внешней магнитной изоляцией приведены в работах Х. Р. Zhu *et al.* [2, 3]. Параметры пучка: энергия ионов 300-350 кэВ, длительность импульса на полувысоте 80 нс, плотность тока  $100\text{-}300 \text{ А/см}^2$ . Этот диод обеспечивал наиболее стабильную генерацию мощного ионного пучка. Стандартная девиация плотности энергии МИП составляла 16-30%. В нашей работе [4] представлены результаты исследования стабильности генерации ионного пучка гигаватной мощности, формируемого диодом со взрывоэмиссионным катодом в режиме магнитной самоизоляции. Получено, что в серии импульсов стандартная девиация амплитуды импульса плотности ионного тока, формируемого плоским полосковым диодом, составляет 35-40% при нестабильности параметров генератора наносекундных импульсов не более 10%. Для повышения стабильности генерации МИП необходимо определить влияние выходных параметров генератора высоковольтных импульсов на полную энергию и плотность энергии ионного пучка. Цель

выполненных исследований – исследование стабильности полной энергии и плотности энергии пучка, формируемого ионным диодом со взрывоэмиссионным катодом, определение основных источников нестабильности энергии пучка в серии импульсов.

## 2. Экспериментальный стенд.

Исследования проведены на ускорителе ТЕМП-4М [5] в режиме формирования двух импульсов – первый (плазмообразующий) отрицательный (400-500 нс, 100-200 кВ) и второй (генерирующий) положительный (150 нс, 250-300 кВ). Плотность энергии пучка 0.5-5 Дж/см<sup>2</sup> (для разных диодов), частота следования импульсов 5–10 имп./мин. Конструкция диодного узла, расположение и калибровка диагностического оборудования ускорителя ТЕМП-4М рассмотрена в нашей работе [4]. Диагностику параметров пучка проводили также по тепловизионной методике. Схема диодного узла ускорителя ТЕМП-4М приведена на рисунке 1.

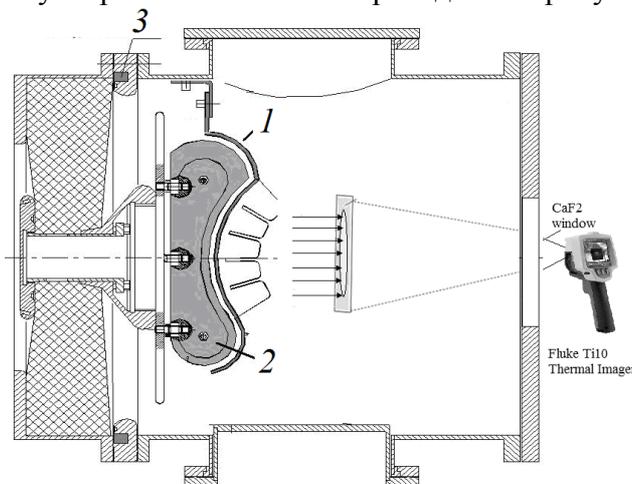


Рис. 1. Схема диодного узла (1-заземленный электрод, 2-потенциальный электрод, 3-пояс Роговского).

Основная часть исследований выполнена на полосковом фокусирующем диоде размером 22 см×4.5 см, фокусное расстояние 14 см.

## 3. Стабильность плотности энергии пучка.

Таблица 1.

*Стабильность работы ускорителя ТЕМП-4М в серии импульсов*

	Среднее значение в серии и sd			
	$U$ , kV	$I$ , kA	$Q$ , Дж	$q$ , Дж/см <sup>2</sup>
Серия 1	244 кВ ± 9%	68 кА ± 8%	103 Дж ± 11%	4.2 Дж/см <sup>2</sup> ± 8%
Серия 2	-	66 кА ± 5%	100 Дж ± 8%	3.8 Дж/см <sup>2</sup> ± 10%
Серия 3	-	56 кА ± 4%	83 Дж ± 10%	3.8 Дж/см <sup>2</sup> ± 9%
Серия 4	255 кВ ± 5%	59 кА ± 5%	66 Дж ± 9%	2.7 Дж/см <sup>2</sup> ± 11%

Выполненные нами исследования [4] показали, что стандартная девиация плотности ионного тока в фокусирующем диоде в двухимпульсном режиме составляет 20-25% в серии импульсов при нестабильности параметров ускорителя ТЕМП-4М не более 10%. Но стабильность плотности энергии в серии импульсов значительно выше. Результаты статистического анализа выходных параметров ускорителя ТЕМП-4М при работе с интервалом 100 секунд сведены в таблицу 1 и показаны на рисунке 2

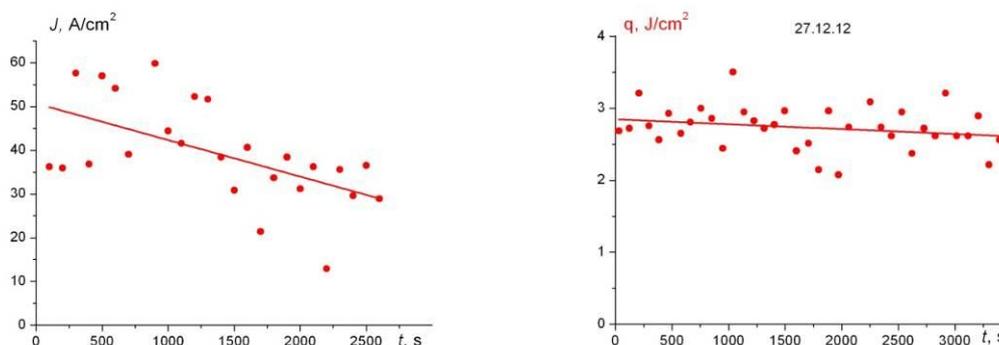


Рис. 2. Изменение амплитуды импульса плотности ионного тока (а) и максимальной плотности энергии (б) в серии импульсов с интервалом 100 секунд.

При исследовании стабильности плотности энергии пучка, формируемого ионным диодом в двухимпульсном режиме при интервале между импульсами 10 секунд, мы использовали акустическую диагностику [6]. Методика эксперимента заключалась в том, что в фокусе диода помещали мишень-провод. Мишень располагали перпендикулярно движению пучка, на одном конце закрепляли пьезодатчик, другой конец имел конусообразную форму для затухания колебаний, распространяющихся в противоположную сторону от датчика. Пьезодатчик зажимали между стержнем и вторым конусом, который предназначен для гашения акустических колебаний, прошедших сквозь датчик. В качестве мишени в эксперименте использовали медный провод прямоугольного сечения 2 мм-7 мм. При поглощении ионного пучка в мишени он теряет энергию, потери этой энергии создают в мишени температурное поле. Возникающие вследствие этого термоупругие напряжения вызывают акустические колебания. На рисунке 3 показаны осциллограммы сигнала с пьезодатчика и калибровочная зависимость амплитуды сигнала с пьезодатчика от плотности энергии пучка.

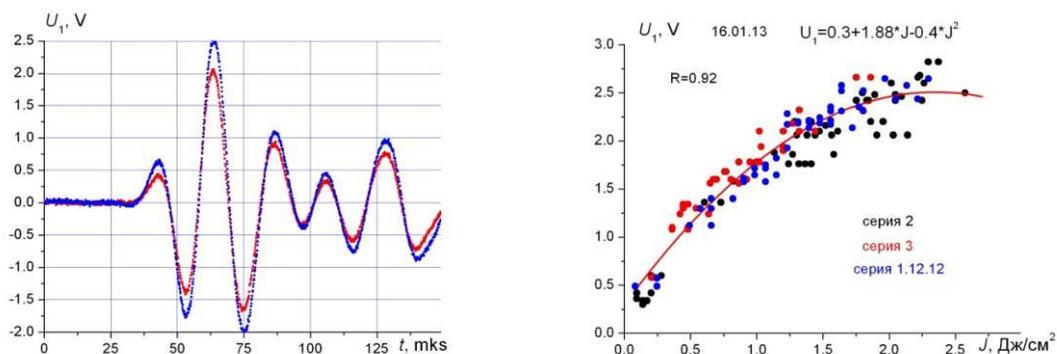


Рис. 3. Осциллограммы сигнала с пьезодатчика и зависимость амплитуды сигнала от плотности энергии МИП

Для измерения плотности энергии пучка использовали тепловизионную диагностику. Мишень, на которой регистрировали термограмму пучка, располагали в фокусе диода за медным проводом. При плотности энергии пучка более 2 Дж/см<sup>2</sup> начинается плавление меди, что приводит к стабилизации амплитуды акустического сигнала. На рисунке 4 показаны результаты исследования стабильности генерации пучка в серии импульсов при разной плотности энергии пучка.

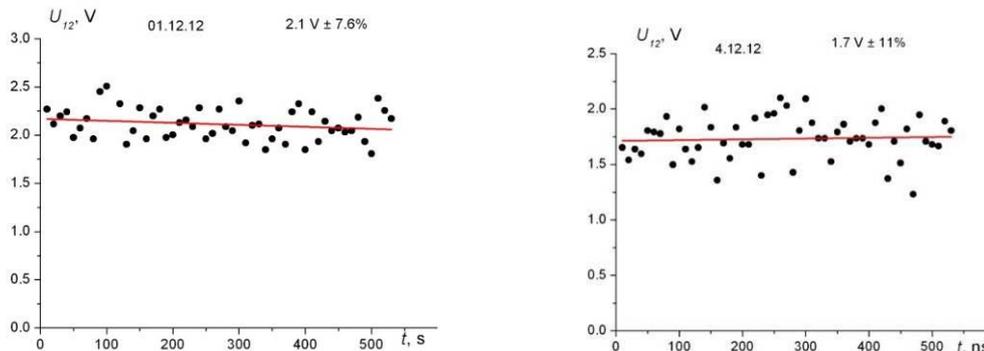


Рис. 4. Изменение амплитуды импульса с пьезодатчика в серии 50 импульсов с интервалом 10 сек.

#### 4. Заключение.

Выполнены комплексные исследования стабильности генерации пучка в диоде с магнитной самоизоляцией в двухимпульсном режиме. Получено, что в серии импульсов полная энергия и плотность энергии меняются незначительно, стандартная девиация не превышает 10-11%. Увеличение частоты следования импульсов до 5-6 имп/мин не снижает стабильность генерации пучка, она значительно выше, чем в ионных диодах другого типа – диодах с внешней магнитной изоляцией и с магнитной самоизоляцией, работающих в одноимпульсном режиме.

Высокая стабильность генерации обусловлена более эффективной (по сравнению с диодом с внешней магнитной изоляцией) перезарядкой ускоренных ионов в процессе упругого взаимодействия с молекулами остаточного газа в анод-катодном зазоре. В этом случае ионный диод с магнитной самоизоляцией в двухимпульсном режиме формирует комбинированный пучок, состоящий из ускоренных ионов и ускоренных нейтральных атомов, образованных в результате перезарядки части ускоренных ионов.

#### Список литературы

1. Davis H.A., Bartsch R.R., Olson J.C., Rej D.J., and Wagonaar W.J. Intense ion beam optimization and characterization with infrared imaging // J. Appl. Phys. 1997 Vol. 2 № 7. P. 3223.
2. Zhu X.P., Lei M.K., Dong Z.H., and Ma T.C. Characterization of a high-intensity unipolar-mode pulsed ion source with improved magnetically insulated diode // Rev. Sci. Instrum., Vol. 74, No. 1, January 2003. pp.47-52.
3. Zhu X.P., Dong Z.H., Han X.G., Xin J.P., and Lei M.K. Lifetime of anode polymer in magnetically insulated ion diodes for high-intensity pulsed ion beam generation // Rev. Sci. Instrum. 78, 023301 (2007).

4. Pushkarev A.I., Isakova Yu.I., Khailov I.P. Shot-to-shot reproducibility of a self-magnetically insulated ion diode // Review of Scientific Instruments, Volume 83, Issue 7, Article ID 073309 (2012)
5. Pushkarev A.I., Isakova Yu.I. Surface and Coatings Technology 2012. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2012.05.094.
6. Pushkarev A., Isakova J., Kholodnaya G., Sazonov R. Sound Waves Generated Due to the Absorption of a Pulsed Electron Beam //Advances in Sound localization, chapter 12, pp. 199-223 - ISBN 978-953-307-581-5 - Vienna: INTECH, 2011.

### ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИМЕНИМОСТИ ДОЗИМЕТРА ФРИККЕ ПРИ ИЗМЕРЕНИИ ПОГЛОЩЁННОЙ ДОЗЫ ПОЛУЧЕННОЙ С ПОМОЩЬЮ ИМПУЛЬСНОГО ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА

*Хуснулина А.Л., студент гр. ИГ90, Колоколов Д.Ю., м.н.с., Кайканов М.И., инженер-исследователь*

*Томский политехнический университет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30  
тел.(3822) 41-91-58*

*E-mail: [AlenaXyc@gmail.ru](mailto:AlenaXyc@gmail.ru)*

Успешное проведение любого радиационно-химического исследования зависит в первую очередь от правильного определения поглощённой дозы. Дозиметрия – это количественный аспект радиационной химии, и каждый радиационно-химический эксперимент начинается с измерения дозы [1].

В радиационной химии доза, как правило, измеряется химическими методами, в особенности широко используется ферросульфатная дозиметрическая система (дозиметр Фрикке). Она представляет собой  $(1-5) \cdot 10^{-3}$  М водный насыщенный воздухом раствор сернокислого закисного железа  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  в 0,4 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . При действии ионизирующего излучения на этот раствор двухвалентное железо окисляется до трехвалентного. Верхний предел измерения дозы с помощью дозиметра Фрикке ограничивается израсходованием кислорода, присутствующего в растворе и соответствует 500 Гр (для раствора, насыщенного воздухом и при  $G(\text{Fe}^{3+}) = 16$  ионов/100 эВ). Начиная с мощностей дозы  $\sim 10^6$  Гр/сек.  $G(\text{Fe}^{3+})$  в дозиметре Фрикке уменьшается вплоть до 8 ионов/100 эВ. Поэтому, при определении поглощённых доз при высокой мощности дозы, создаваемой импульсным электронным пучком, применяется модифицированный дозиметр Фрикке. Данная дозиметрическая система представляет собой  $10^{-3}$  М водный насыщенный воздухом раствор  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и 0,1 М  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  в 0,01 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Радиационно-химический выход  $G(\text{Fe}^{3+})$  составляет 0,58 ионов/100 эВ и не изменяется при мощности поглощённой дозы вплоть до  $3 \cdot 10^8$  Гр/сек. Верхний предел измерения дозы с помощью данного модифицированного дозиметра составляет порядка 16 кГр.

Для приготовления 200 мл дозиметра Фрикке было использовано 4,4 мл концентрированной серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 56 мг железного купороса  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , что обеспечило в полученном дозиметрическом растворе содержание 56 мг/л ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и 0,4 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Для приготовления 1000 мл модифицированного дозиметра Фрикке было использовано 0,54 мл/л концентрированной серной кислоты  $H_2SO_4$ , 0,28 мг железного купороса  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  и 25 г  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ , что обеспечило в полученном дозиметрическом растворе содержание 56 мг/л ионов  $Fe^{2+}$ , 0,01 М  $H_2SO_4$  и 0,1 М ионов  $Cu^{2+}$ .

Для определения двухвалентного железа использовалась стандартная методика, по которой отбирают 1 мл исследуемого раствора, выравнивают его pH до уровня 4,5 приливанием 5 мл ацетатного буфера (pH 4,5), после чего приливают 1 мл 0,1 % раствора о-фенантролина и доводят объем окрашенной пробы дистиллированной водой до 50 мл. Спустя 30 минут проба колориметрируется при длине волны 490 нм и толщине кюветы 3 см.

Определение трехвалентного железа так же проводилось по стандартной методике, по которой отбирают 1 мл исследуемого раствора, к нему приливают 1 мл аммония хлористого (2 М раствор), 1 мл сульфосалициловой кислоты (20 % раствор) и 0,1 мл соляной кислоты (3:2). Объем пробы доводят до 50 мл дистиллированной водой, затем полученный окрашенный раствор колориметрируют при длине волны 540 нм и толщине кюветы 3 см.

Пересчет оптической плотности производится по формуле (1).

$$C = \frac{D - D_0}{\Sigma} \cdot \frac{V_{\text{колбы}}}{V_{\text{пробы}}} \cdot M[Fe], \quad (1)$$

где  $C$  – концентрация железа, мг/л;  $D$ ,  $D_0$  – оптическая плотность пробы и холостой пробы соответственно;  $\Sigma$  – коэффициент экстинкции;  $V_{\text{колбы}}$  – объем, до которого доводится проба перед колориметрированием, мл;  $V_{\text{пробы}}$  – объем пробы, взятый для анализа, мл;  $M[Fe]$  – молекулярный вес железа, мг/моль.

Дозиметр Фрикке и модифицированный дозиметр Фрикке были использованы в данной работе для дозиметрии импульсного сильноточного электронного пучка, сгенерированного ускорителем «Астра – М» со следующими параметрами: ускоряющее напряжение – 450 кВ, энергия в пучке за импульс – 7 Дж, длительность импульса на полувысоте – 150 нс [2].

Поглощённая доза была вычислена по формуле (2). Затем значения поглощённой дозы из [эВ/л] переводились в [Гр].

$$D = \frac{cN \cdot 100}{G}, \quad (2)$$

где  $D$  – поглощённая доза, эВ/л;  $G(Fe^{3+})$  – радиационно-химический выход, ион/100 эВ;

$c$  – концентрация вещества, М;  $N$  – число Авогадро.

Поглощённую дозу можно также рассчитать, зная массу образца и энергию, переданную этому образцу, используя формулу (3).

$$D = \frac{Q}{M}, \quad (3)$$

где  $M$  – масса образца, кг;  $Q$  – энергия, переданная электронным пучком, Дж.

Массу образца, в нашем случае водного раствора, можно рассчитать, зная его плотность и объем. Энергия, передаваемая электронным пучком, измерялась с помощью калориметра.

Эксперимент был проведён следующим образом. Растворы дозиметра Фрикке и модифицированного дозиметра Фрикке наливали в стеклянную кювету диаметром 90 мм с глубиной слоя 1 мм. Объём помещаемых в кювету растворов составлял 6,36 мл. Затем, располагали кювету перед выходным окном ускорителя и облучали. Для каждой дозиметрической системы была проведена серия экспериментов с изменением числа импульсов от 1 до 9. При проведении эксперимента была измерена энергия в импульсе с помощью калориметра, она составила 7 Дж. После этого был проведён химический анализ на содержание в растворе двухвалентного и трехвалентного железа.

На рисунке 1 представлены кривые изменения концентраций двухвалентного и трехвалентного железа для дозиметра Фрикке. Из рисунка 1 видно, что при воздействии импульсного электронного пучка происходит снижение концентрации двухвалентного железа в зависимости от сообщённой энергии раствору, и рост концентрации трёхвалентного железа на величину убыли двухвалентного.

При измерении концентрации двухвалентного железа в случае модифицированного дозиметра Фрикке с помощью вышеприведённой методики было получено, что во всех образцах (как в исходном, так и в облученных) двухвалентного железа нет. То есть, данная методика измерения двухвалентного железа в случае модифицированного дозиметра Фрикке совершенно не применима. По-видимому, это связано с влиянием ионов меди  $\text{Cu}^{2+}$  в растворе. Поэтому в случае с модифицированным дозиметром Фрикке измерялось только трёхвалентное железо.

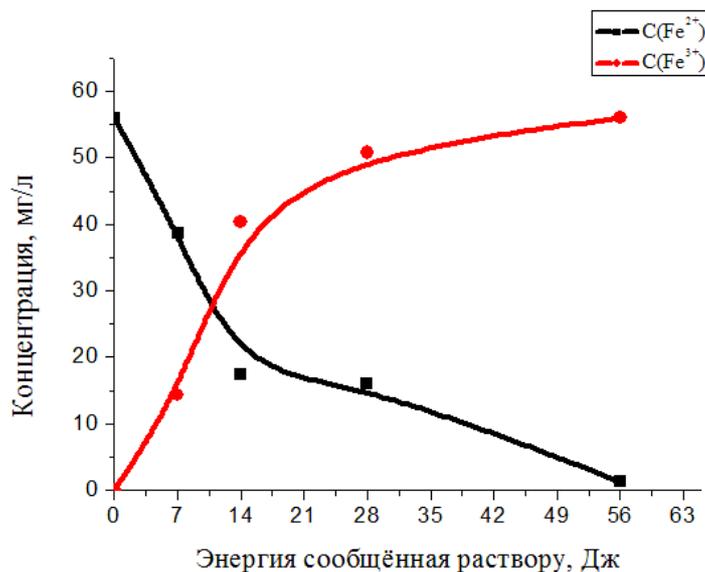


Рис. 1. График концентраций  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  при облучении дозиметра Фрикке.

На рисунке 2 представлены кривые изменения концентраций трехвалентного железа для дозиметра Фрикке и для модифицированного дозиметра Фрикке в зависимости от сообщённой раствору энергии. Из этого рисунка видно, что в случае облучения дозиметра Фрикке после второго импульса практически все двухвалентное железо было окислено до трехвалентного. В случае с модифицированным дозиметром Фрикке полного израсходования двухвалентного железа достигнуто не было.

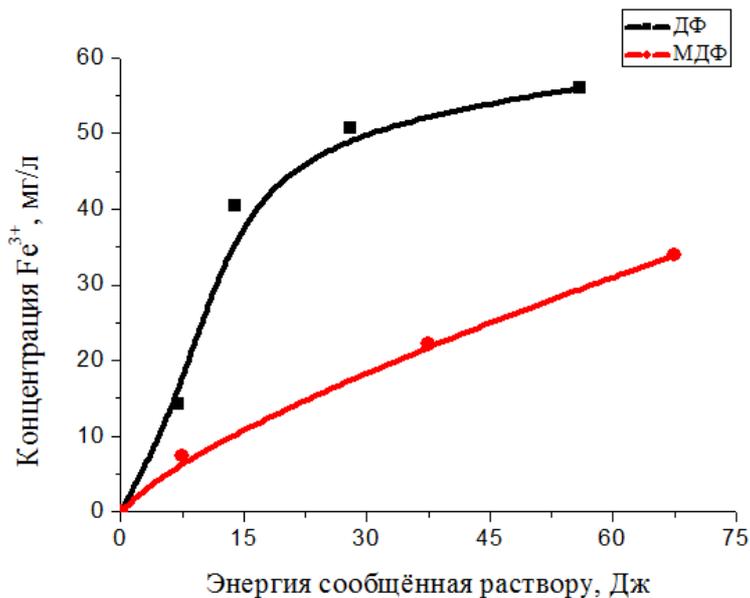


Рис. 2. График концентраций  $Fe^{3+}$  для дозиметра Фрикке (ДФ) и для модифицированного дозиметра Фрикке (МДФ) в зависимости от энергии, сообщенной раствору.

Из полученных экспериментальных результатов был найден радиационно-химический выход для дозиметра Фрикке  $G(Fe^{3+})$ , который составил 2,3 ионов/100 эВ. В нашем случае мощность поглощенной дозы составляла порядка  $10^{10}$  Гр/сек. При таком значении мощности дозы для дозиметра Фрикке радиационно-химический выход должен быть равен  $(9 \pm 1)$  ионов/100 эВ [1, 3]. Такое расхождение в полученном и взятом из литературы значениях  $G(Fe^{3+})$  для дозиметра Фрикке возникает вследствие неравномерного распределения поглощенной дозы по глубине облучаемого объема, и локальные дозы в некоторых областях раствора в разы превышают верхний предел дозы в 500 Гр для данной дозиметрической системы.

Полученный радиационно-химический выход  $G(Fe^{3+})$  для модифицированного дозиметра Фрикке был равен 0,62 ионов/100 эВ. По литературным данным при такой мощности дозы  $G(Fe^{3+})$  для модифицированного дозиметра Фрикке составляет 0,58 ионов/100 эВ. То есть, измеренное значение близко к значению, приводимому в литературе [1, 3].

Из результатов проведенного эксперимента можно заключить, что дозиметр Фрикке не подходит в данном случае для измерения поглощенной дозы. Для такой мощности дозы и значений поглощенной дозы нужно использовать модифицированный дозиметр Фрикке.

Используя полученное значение радиационно-химического выхода для модифицированного дозиметра Фрикке  $G(Fe^{3+})$  и измеренного значения энергии пучка за один импульс с помощью калориметра, были рассчитаны поглощенные дозы по формулам (2) и (3).

На рисунке 3 приведены графики поглощенных доз рассчитанные по формулам (2) и (3). Данный график подтверждает возможность использования модифицированного дозиметра Фрикке при дозиметрии импульсного электронного излучения вплоть до (15-16) кГр.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что ферросульфатная дозиметрическая система с добавлением ионов меди может быть использована при дозиметрии импульсного электронного пучка.

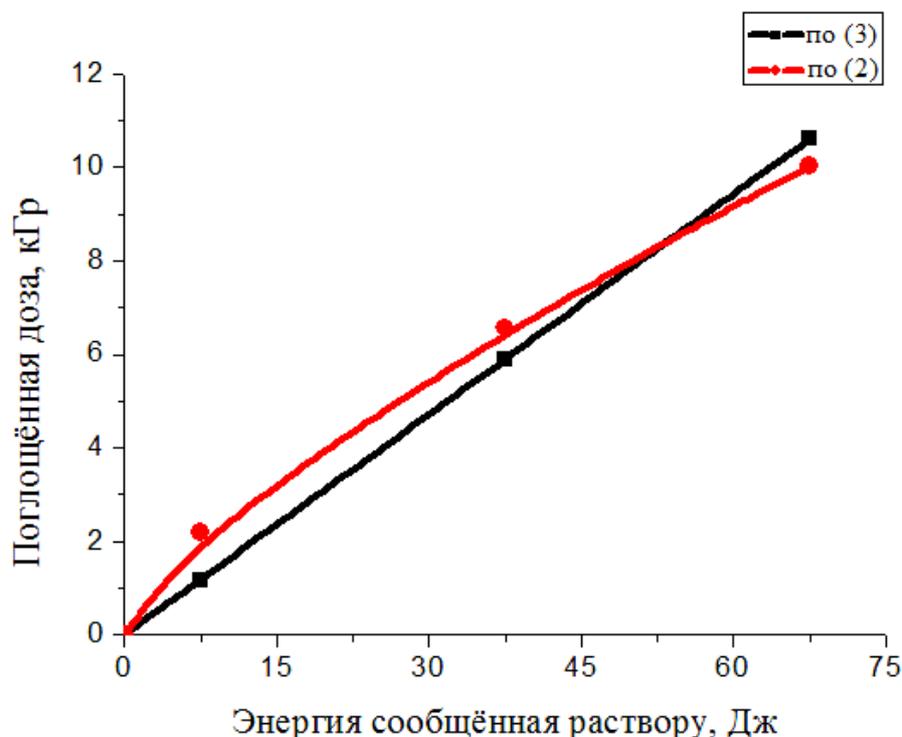


Рис. 3. График поглощённой дозы рассчитанной по формулам (2) и (3) в зависимости от сообщённой энергии раствору для модифицированного дозиметра Фрикке.

Использование дозиметра Фрикке без добавления ионов меди в случае, когда локальная доза превышает предел в 500 Гр, приводит к некорректным измерениям. Чтобы этого избежать, необходимо постоянно контролировать значение радиационно-химического выхода  $G(\text{Fe}^{3+})$ , значение которого находится в пределах (8 – 16) ионов/100 эВ в зависимости от мощности поглощённой дозы.

#### Список литературы

1. Пикаев А. К. Дозиметрия в радиационной химии. — М.: Наука, 1975. — 312 с.
2. Егоров И. С., Ремнёв Г. Е., Кайканов М. И. и др. Частотный импульсный электронный ускоритель для радиационной технологии. Тезисы докладов 8-ой Международной конференции «Ядерная и радиационная физика». — Алматы: Изд-во: ИЯФ НЯЦ РК, 2011. — С. 549-555.
3. Хенли Э., Джонсон Э. Радиационная химия. — М.: Атомиздат, 1974. — 416 с.

## КАЛИБРОВКА ДАТЧИКА ДАВЛЕНИЯ МАГНИТНЫМ ПОЛЕМ.

*Н.А. Иванов, асп, Д.В. Ларионов, студент гр. 4ТМ21, Н. В. Войтенко, студент гр. 4ТМ10*

*Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,30,  
тел.8(3822)-423-838  
E-mail: mishika@tpu.ru*

### Введение

При использовании датчиков давления возникает проблема их калибровки, из-за нелинейной зависимости входного и выходного сигналов и индивидуальной величины погрешности у каждого кристалла. Чтобы свести к минимуму влияние этих факторов, используют методы динамической тарировки, моделирующие реальные условия работы датчика, например метод с использованием маятника, гидропульсатора, пневматической пушки и др. Представленный в работе способ тарировки магнитным полем, позволяет получить длительность и амплитуду импульса давления, соответствующие механическому давлению, приложенному непосредственно к мембране датчика. Для испытаний использовался пьезоэлектрический датчик давления фирмы PCB Piezotronics 357B14 [3], обладающий рядом достоинств: высокая стабильность характеристик, устойчивость к ударным нагрузкам и вибрациям, низкие гистерезисные эффекты, высокая точность, возможность измерять давление различных агрессивных сред. Основными недостатками, ограничивающими область его применение, являются низкая рабочая температура (до 150°C) и ограничение по верхней частоте, т. е. длительность фронта регистрируемых импульсов давления.

### Методика эксперимента

На рис. 1. схематично показано устройство для динамической тарировки измерительных преобразователей давления. В состав устройства входят, генератор импульсных токов 1, состоящий из повышающего трансформатора ТР, батареи конденсаторов С, газового разрядника Р и диода VD и две гибкие токопроводящие шины 3, расположенные параллельно и подключенные в цепь импульсных токов последовательно. Шины расположены в корпусе из диэлектрического материала 4, между ними проложена тонкая изолирующая прокладка 5, толщиной 300 мкм. Тарируемый датчик 6 устанавливается в изолирующем корпусе. Между мембраной датчика и шиной проложена фторопластовая пленка толщиной 150 мкм. Регистрация импульсных токов осуществляется поясом Роговского, СWT-1500, с интегрирующей R<sub>1</sub>C<sub>1</sub> цепочкой 2. Выход датчика давления, а также, пояс Роговского, подсоединены к двухканальному осциллографу. Рабочий диапазон значений пояса Роговского по частоте 0,03Гц-1МГц, по току 15А-300кА. Диапазон использованных в эксперименте токов 30-75кА. Принцип работы установки основан на явлении расталкивания шин при пропускании через них импульса тока. При этом верхняя шина воздействует непосредственно на калибруемый датчик, рис. 1. Давление магнитного поля, действующее на датчик, пропорционально квадрату напряженности магнитного поля [1,2]

$$p(t) = \frac{\mu \cdot \mu_0 \cdot H^2(t)}{2} = \frac{\mu \cdot \mu_0 \cdot I^2(t)}{2 \cdot b^2}, \quad (1)$$

где  $\mu_0$  - магнитная проницаемость вакуума;  $H(t)$  - напряженность магнитного поля, где  $I(t)$  - величина разрядного тока;  $b$  - ширина шины.

Тарировка осуществляется сопоставлением показаний датчика давления и расчетных величин.

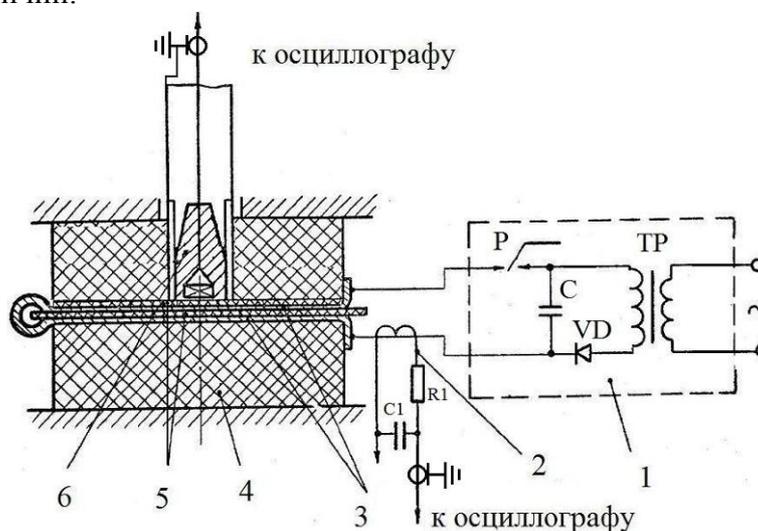


Рис. 1. Схема стенда для динамической тарировки датчика давления.

1-Генератор импульсных токов; 2-пояс Роговского; 3-медная шина; 4-корпус из диэлектрического материала; 5-изолирующая прокладка; 6-датчик давления.

### Результаты тарировки

При обработке результатов измерений было выяснено, что значение выходного сигнала, генерируемого датчиком давления, меньше по амплитуде, чем расчетное с коэффициентом пропорциональности  $k \approx 10^6$ . Измеренные и расчетные значения давлений, а также величины токов и коэффициентов пропорциональности, для нескольких опытов, приведены в таблице 1.

Таблица 1.

№ опыта	Давление (мПа)		Ток (кА)	(Па/В)
	расч.	изм.	изм.	k расч.
1	8,4	8,2	73	$0,93 \cdot 10^6$
2	6,2	6,25	58	$0,92 \cdot 10^6$
3	8,4	8,4	73	$0,93 \cdot 10^6$
4	8,5	8,7	74	$0,95 \cdot 10^6$
5	5,1	5,2	39,2	$0,92 \cdot 10^6$

Измерения проводились при разных значениях тока, что позволило подтвердить наличие коэффициента пропорциональности, а так же уточнить его значение,  $k=0,93 \cdot 10^6$  Па/В. Типичные осциллограммы эксперимента 1 представлены на рис. 3.

При сопоставлении расчетной кривой  $P(H)$  и осциллограммы с датчика давления, рис. 3. можно заметить наличие искажений на кривой 2, их происхождение связано с наличием электрических помех, наводимых на датчик давления и коаксиальный кабель. Расчетная и экспериментальная кривые не совпадают по крутизне фронта, этим обусловлена задержка выходного сигнала с датчика давления, относительно начала протекания тока. Время задержки максимума составляет  $t_3 \approx 18,6$  мкс, его можно представить суммой:

$$t_3 = t_{ак} + t_{зд} \quad (2)$$

где,  $t_{ак}$  - время прохождения акустической волны через фторопластовую подложку,  $t_{зд}$  - времени задержки срабатывания датчика. По приблизительной оценке  $t_{ак} \approx 0,1$  мкс. Относительно большая величина задержки срабатывания датчика давления,  $t_{зд} \approx 18,59$  мкс, обусловлена тем, что в опыте крутизна тока выше, чем верхняя частота работы датчика давления, заявленная производителем  $f_{доп} = 26$  кГц [3]. Из расчетной кривой давления на рис. 3. можно определить время фронта импульса тока  $t_{ф} = 12,3$  мкс, тогда его частота составляет  $f_{ит} = 40,5$  кГц.

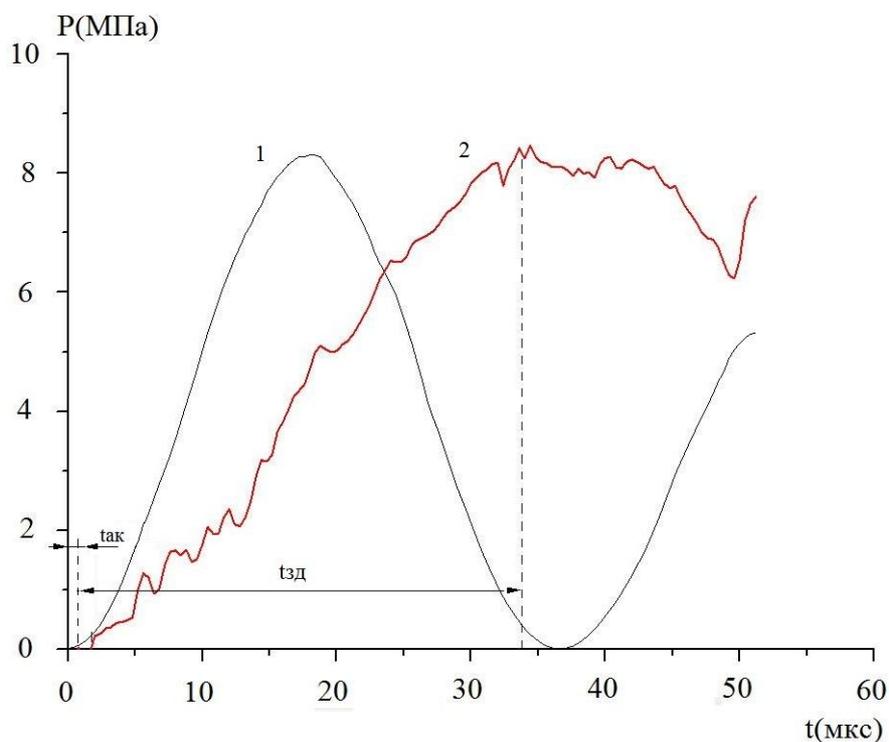


Рис. 3. Оциллограммы давления, 1- оциллограмма по расчетным значениям, 2- по измеренным значениям.

Как видно на рис. 3, в первом полупериоде импульса тока, кривые измеренного и расчетного значений, при введении  $k$ , совпадают по амплитуде. Далее, совпадение заметить не возможно, из-за наложения отраженной акустической волны на основной сигнал.

### Заключение

Результаты выполнения работы:

1. Разработан испытательный стенд.
2. Измерены величины давления медной шины при нескольких значениях тока и произведена тарировка пьезоэлектрического датчика давления и получен коэффициент пропорциональности  $k = 0,93 \cdot 10^6$  Па/В.

3. Возможность использования пьезоэлектрического датчика давления для измерения импульсов давления с временем нарастания фронта, десятки микросекунд и менее, ограничена, из-за низкой верхней границы диапазона частот.

### Список литературы

1. Исакович Р. Я. Технологические измерения и приборы .- М.:Недра, 1979, 344с.

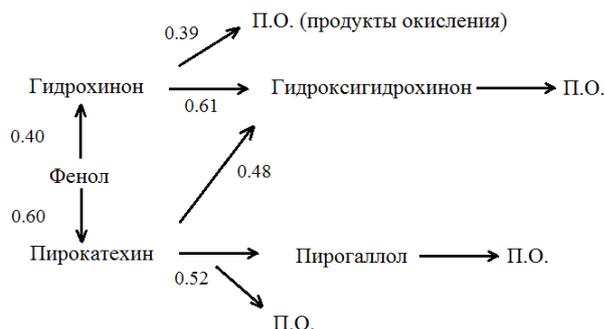
2. А 1 763709 SU 5 G 01 L 27/00. Устройство для динамической тарировки датчиков давления / К. Н. Богоявленский, В. А. Вагин, В. С. Мамутов, А. И. Орешников. - №2581681/18-10; Заявл. 20.02.78 // Изобретения (Заявки и патенты). - 1980.-№ 34.- С. 3.
3. PCB Piezotronics, Model 357B14 data sheet. [Электронный ресурс]: характеристики продукта.(URL:[http://www.pcb.com/spec\\_sheet.asp?model=357B14&item\\_id=11318#.UUO4fjc8TQb](http://www.pcb.com/spec_sheet.asp?model=357B14&item_id=11318#.UUO4fjc8TQb)) дата обращения: 10.03.2013г.

### **ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОКИСЛЕНИЯ ФЕНОЛА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ИМПУЛЬСНОГО СИЛЬНОТОЧНОГО ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА**

*М.И. Кайканов, м.н.с., Л.Р. Меринова, м.н.с., С.В. Ротарь, студент гр.4ТМ21, Н.С. Ермоленко, студент гр.4ТМ21  
Томский политехнический университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30,  
тел.: (3822) 41-85-40  
E-mail: Kaikanov\_m@mail.ru*

На сегодняшний день одной из наиболее важных задач, стоящих перед человечеством, является защита окружающей среды. В связи с этим, интенсифицируются исследовательские работы по созданию новых и усовершенствованию традиционных методов очистки и обезвреживания производственных сточных вод промышленных предприятий, слив которых влияет на экосистему планеты. Одним из токсичных компонентом сточной воды является фенол, загрязнение окружающей среды которым происходит при реализации технологических циклов по производству красок, фармацевтических препаратов, пестицидов и т.д. [1]. Регенеративная очистка сточной воды от фенола, т.е. выделение его из сточной воды для повторного использования в технологическом цикле, позволяет снизить концентрацию фенола до значений порядка 100-200 мг/л [2]. Дальнейшее снижение содержания фенола в воде происходит посредством применения различных деструктивных методов очистки. В качестве окислительных агентов наиболее часто используется реактив Фентона [3], пероксид водорода [4], УФ-облучение, озон, электрохимическое окисление, применение фотокатализаторов, электроразрядная обработка, [5] и различные их сочетания. Также одним из способов окисления органических загрязнений в воде является применение ионизирующего излучения, в частности, пучков ускоренных электронов. В работах [6, 7] показано, что воздействие пучка ускоренных электронов ведет к окислению фенола в воде при различных его концентрациях (0,05-2 ммоль/л), степень окисления при этом составляет 70-90% в зависимости от поглощенной дозы излучения. При радиолизе в водном растворе образуется совокупность химически активных соединений: гидратированный электрон, атомарный водород, гидроксильный радикал, перекись водорода и т.д. В таблице 1 представлен радиационно-химический выход активных короткоживущих частиц в зависимости от рН среды.

Образовавшиеся активные соединения, в основном, гидроксильный радикал, взаимодействуют в растворе с фенолом по схеме (ПО- продукты окисления):



Таким образом, происходит снижение концентрации фенола в воде при малом его исходном содержании в растворе за счет взаимодействия с продуктами радиолиза воды. Продуктами радиолиза водного раствора фенола, помимо  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , согласно [7], являются пирокатехин ( $G=1.42$ ), гидрохинон ( $G=0.94$ ), окисление которых достигается при повышении поглощенной дозы излучения.

В работах [6,7] отмечается, что понижение мощности дозы электронного излучения со 100 Гр/ч до 13 Гр/ч повышает эффективность разложения фенола в водном растворе при исходной концентрации фенола  $2 \cdot 10^{-2}$  моль/л с 2,6 до 250. Схожие результаты представлены в работе [8]. Объяснение, предложенное авторами, связано с ингибирующим действием реакций взаимодействия типа радикал-радикал, поскольку при повышении мощности дозы излучения повышается концентрация активных частиц, образующихся при радиолизе взаимодействующих между собой. Таким образом, актуальным является исследование воздействия на водные растворы фенола наносекундного электронного пучка с высокой импульсной мощностью дозы излучения, что позволит определить возможность использования импульсных сильноточных электронных ускорителей в схемах радиационно-иницированного обезвреживания сточных вод. В исследованиях, результаты которых представлены в данной статье, использовался электронный ускоритель АСТРА-М, генерирующий электронный пучок с импульсной мощностью дозы при поглощении в воде порядка 5 ГГр/с (0,5 кГр за 100 нс).

Также актуальными являются исследования методов повышения эффективности радиолиза. Одним из методов повышения эффективности окисления органических загрязнений в воде при радиолизе является применение дополнительных химических реагентов, способствующих повышению выхода окислителей при воздействии потока ускоренных электронов. В работе [9] исследован процесс образования гидроксильных радикалов при радиолизе дистиллированной воды, а также повышение выхода  $\text{OH}$ -радикалов при добавлении в воду до облучения перекиси водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  при концентрациях 2-50 ммоль/л. Данный реагент при добавлении в воду взаимодействует с гидратированным электроном:



В этой реакции происходит наработка гидроксильного радикала в соотношении с исходным количеством гидратированного электрона в соотношении 1:1.

В предлагаемой работе представлены результаты исследования воздействия импульсного сильноточного электронного пучка на водные растворы фенола, а также возможность повышения эффективности окисления органического загрязнения в воде при добавлении в систему перекиси водорода.

### Экспериментальное оборудование и методика эксперимента

В качестве источника ионизирующего излучения использовался импульсный высокопоточный электронный ускоритель АСТРА-М [10]. Параметры ускорителя: кинетическая энергия электронов до 500 кэВ, амплитуда выведенного тока до 1 кА, энергия в импульсе до 10 Дж, длительность импульса выведенного тока 100 нс. На рисунке 1 представлены характерные осциллограммы приложенного к диоду ускоряющего напряжения и выведенного тока электронного пучка.

При радиоллизе использовались модельные растворы фенола, полученные смешением фенола х.ч. и дистиллированной воды. Концентрация фенола в исследуемых растворах составляла 80 и 200 мг/л (0,85 и 2,12 ммоль/л. соответственно).

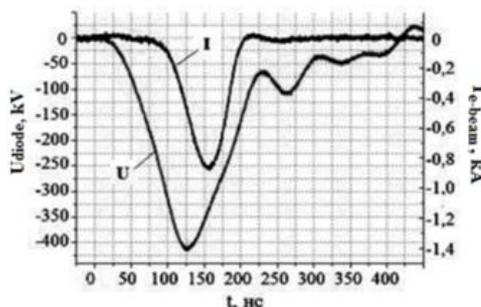


Рисунок 1. Осциллограммы ускоряющего напряжения и тока выведенного электронного пучка

В эксперименте по исследованию влияния перекиси водорода в раствор использовался 36%-ый раствор  $H_2O_2$ . Концентрация перекиси варьировалась по отношению к концентрации фенола в растворе. Соотношение  $[Ph-OH]/[H_2O_2]$  изменялось от 1 до 15.

Поглощенная доза электронного пучка в воде определялась с помощью дозиметра Фрикке: водный раствор 0,01 М  $FeSO_4$  + 0,1 М  $CuSO_4$  в дистиллированной воде при пониженном  $pH=2$ . Величина поглощенной дозы излучения определялась через окисление железа при радиоллизе. Радиационно-химический выход  $G(Fe(III))=0.58$  ионов/100 эВ.

Определение фенола в воде до и после облучения проводилось фотоколориметрическим методом по изменению оптического поглощения раствора на длине волны 490 нм при взаимодействии фенола и его производных с 4-аминоантипирином.

### Полученные результаты и их обсуждение

На рис. 2 представлено изменение содержания фенола в воде при увеличении поглощенной дозы импульсного высокопоточного электронного пучка при различных исходных концентрациях фенола. Из рисунка видно, что увеличение поглощенной дозы электронного пучка приводит к снижению содержания фенола в воде. При дозе 10 кГр содержание фенола в воде снижается с 200 мг/л до 40 мг/л. При снижении исходного содержания фенола в растворе до 80 мг/л, поглощенная доза 8 кГр обеспечивает снижение содержания фенола до 15 мг/л. Таким образом, воздействие импульсного высокопоточного электронного пучка наносекундной длительности обеспечивает эффективную деструкцию фенола в воде при различных его исходных концентрациях.

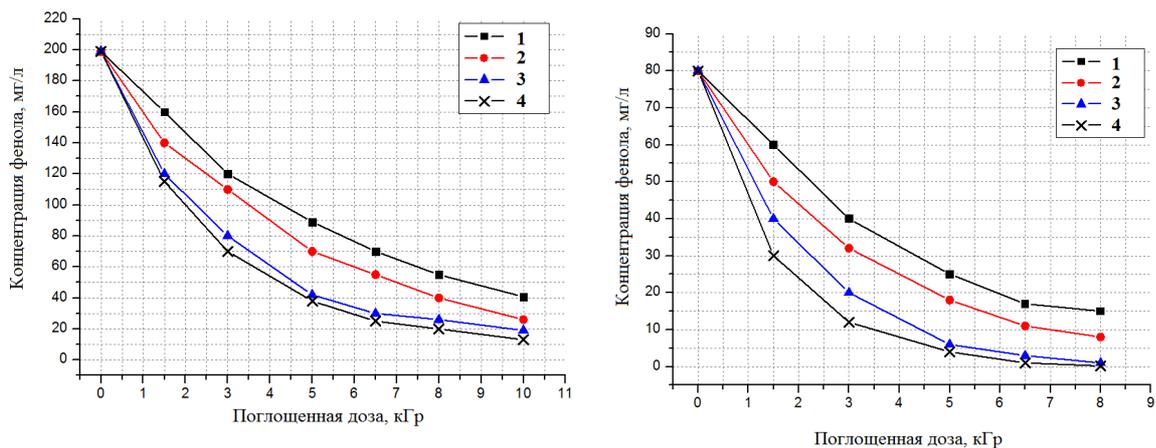


Рисунок 2. Зависимость содержания фенола в воде от поглощенной дозы электронного излучения при различных содержаниях перекиси водорода в растворе: 1- без добавления перекиси, 2-  $[\text{Ph-OH}]/[\text{H}_2\text{O}_2]=1:1$ , 3-  $[\text{Ph-OH}]/[\text{H}_2\text{O}_2]=1:6$ , 4-  $[\text{Ph-OH}]/[\text{H}_2\text{O}_2]=1:15$

Также на рис.2 представлены зависимости изменения содержания фенола в воде посредством воздействия импульсного электронного пучка при добавлении в раствор перекиси водорода. Как отмечалось ранее, концентрация перекиси водорода определялась молярной концентрацией фенола в воде и изменялась в соотношениях  $[\text{Ph-OH}]/[\text{H}_2\text{O}_2]=1:1, 1:6, 1:15$ . Таким образом, при исходной концентрации фенола в воде 200 мг/л, концентрация перекиси водорода в воде составляла 2,2 мМоль/л, 12,8 мМоль/л, 33 мМоль/л, при исходной концентрации фенола в воде 80 мг/л - 0,9 мМоль/л, 5,4 мМоль/л, 13,5 мМоль/л.

Как видно из рис.2, добавление перекиси водорода интенсифицирует процесс окисления фенола. Следует отметить, что при добавлении перекиси водорода при указанных концентрациях не привело снижению содержания фенола в растворах без облучения как минимум за сутки. Таким образом, окисление фенола происходит за счет интермедиатов перекиси водорода в воде, образующихся при воздействии импульсного высокопоточного электронного пучка.

Также из представленных данных (рис. 2) видно, что эффективность окисления фенола в воде повышается более чем на 20 % при добавлении перекиси водорода в раствор. При повышении содержания перекиси водорода  $[\text{Ph-OH}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$  с 6 до 15 аддитивного увеличения эффективности окисления не наблюдается. Таким образом, концентрация перекиси водорода в фенольной воде, обеспечивающая повышение эффективности окисления фенола при облучении импульсным электронным пучком, зависит от содержания фенола в воде. При этом оптимальное значение содержания перекиси составляет  $[\text{Ph-OH}]/[\text{H}_2\text{O}_2]=10-15$ . Дальнейшее увеличение содержания  $\text{H}_2\text{O}_2$  в воде не приводит к повышению эффективности импульсно-пучкового окисления фенола.

### Заклучение

В работе показано, что воздействие импульсного высокопоточного электронного пучка на водные растворы приводит к эффективному окислению фенола при различных его исходных концентрациях.

Степень окисления фенола при поглощенной дозе 8 кГр составляет 70% при исходной концентрации 200 мг/л и 75 % при исходной концентрации 80 мг/л.

Добавление перекиси водорода в фенольную воду повышает эффективность импульсно-пучкового окисления органических загрязнений в воде. Наличие  $\text{H}_2\text{O}_2$  в

воде приводит к дополнительному образованию в системе ОН-радикалов за счет взаимодействия перекиси водорода с восстановителями, такими как гидратированный электрон и атомарный водород. Показано, что оптимальная концентрация перекиси водорода в воде зависит от содержания фенола и составляет  $[Ph-OH]/[H_2O_2]=10-15$ . Дальнейшее увеличение содержания  $H_2O_2$  в воде не приводит к увеличению эффективности окисления фенола электронным пучком. Эффективность окисления фенола импульсными сильноточным электронным пучком при добавлении в систему перекиси водорода в указанных концентрациях повышается более чем на 20%.

#### Список литературы

1. Kannan N., Sivadurai S.N., Berchmans L.J., Vijayavalli R. Removal of phenolic compounds by electrooxidation method // J. Environ. Sci. and Health. A. – 1995. – V. 30. – № 10. – P. 2185–2203.
2. Хенце М. Очистка сточных вод. Очистка сточных вод.- М: Мир, 2004.- 471с.
3. Sudoh M., Kodera T., Sakai K., Zhang J.Q., Koide K. Oxidative degradation of aqueous phenol effluent with electrogenerated Fenton's reagent //J. Chem. Eng. Jap. – 1986. – V. 19. – № 6. – P. 513–517.
4. Кисленко В.Н., Берлин А.А. Кинетика и механизм окисления органических веществ пероксидом водорода // Успехи химии. – 1991. – Т. 60. – №. 5. – С. 949–981.
5. Lukes. P. Water treatment by pulsed corona discharge.// Ph.D. thesis, Prague, 2001.- P. 117
6. S.Seino et al. Gamma-ray irradiation effect on aqueous phenol solutions dispersing  $TiO_2$  or  $Al_2O_3$  nanoparticles.// Rev. Adv. Mater. Sci. – 2003. – № 4. – P. 70-74.
7. Toyooki Miyazaki et al. Radiolysis of phenol in aqueous solution at elevated temperatures.// Radiat. Phys. and Chem.– 2006.– № 75. – P. 408-415.
8. Pikaev, A.K., Shubin, V.N. Radiation treatment of liquid wastes.// Radiat. Phys. Chem. – 1984. – №24. – P.77–97.
9. Salvatore S.E. et. al. About the OH yield in the radiolysis of an aqueous/ $H_2O_2$  system. Its optimization for water treatment// Radiation Physics and chemistry.- 2012. - V.81.- P. 1430-1433.
10. Г.Е. Ремнев, И.С. Егоров, М.И. Кайканов и др.. Исследование генерации импульсного электронного пучка в частотном режиме работы ускорителя // Известия вузов. Физика. - 2011. – № 11/3. – С. 74 – 80.

#### ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИМПУЛЬСНОГО КОРОННОГО РАЗРЯДА В ВОДО-ВОЗДУШНОМ ПОТОКЕ

*С.А. Маринин, студент гр. 4ТМ10, Г.Е. Осокин, м.н.с. лаб. 12 ИФВТ ТПУ, Я.И.*

*Корнев, к.т.н., с.н.с.лаб. 12 ИФВТ ТПУ*

*Томский политехнический университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина,30,*

*тел.(3822)-416976*

*E-mail: jahivolt@mail.tomsknet.ru*

Импульсные электрические разряды в настоящее время находят все больше применений в различных областях техники. Одним из перспективных направлений внедрения электроразрядного метода является генерация активных частиц –

окислителей в технологиях очистки питьевых и сточных вод. В электрическом разряде имеет место генерация активных окислителей – озона ( $O_3$ ), короткоживущих гидроксильных радикалов ( $OH$ ) и атомарного кислорода ( $O$ ). Эти частицы обеспечивают деструкцию органических веществ, окисление неорганических примесей и обеззараживание воды. Известны различные способы реализации электроразрядного метода: стримерный и искровой разряды в пузырьках газа, барботируемых через объем воды [1], импульсный и вспышечный коронные разряды в газе над поверхностью воды [2, 3], импульсные разряды в водо-воздушном потоке, состоящем из диспергированных в воздухе капель воды [4, 5].

Одним из наиболее перспективных способов очистки воды с высокими концентрациями органических примесей (фенолов, нефтепродуктов, гуминовых веществ, лекарственных препаратов и др.) является импульсный коронный разряд в двухфазной водо-воздушной среде [5]. При этом для обеспечения максимальной эффективности окисления содержащихся в воде примесей необходимо, в первую очередь, обеспечить эффективную передачу энергии из источника питания в электроразрядный реактор.

В настоящей работе приведены результаты исследования электрических характеристик импульсного коронного разряда с целью оптимизации передачи энергии в разряд и рассмотрена схема замещения электрического разряда в двухфазной среде.

Основными элементами экспериментальной установки являются электроразрядный реактор с размещенной в нем системой электродов и генератор высоковольтных импульсов. Электродная система коронного разряда построена по схеме «провод-плоскость», расстояние между заземленным плоским электродом и высоковольтными проволочными электродами – 20 мм, диаметр коронирующих электродов – 0,3 мм. На высоковольтные электроды подавалось напряжение положительной полярности. В верхней части электроразрядного реактора расположен эжектор, с помощью которого вода диспергируется на капли размерами 0,1-1 мм и подается на электроды импульсного коронного разряда.

Для формирования импульсов высокого напряжения использовался магнитотирсторный генератор импульсов. Генератор построен по принципу разряда накопительного конденсатора в нагрузку через быстродействующий ключ, в качестве которого выступает дроссель насыщения. Накопительный конденсатор ёмкостью 900 пФ заряжался до напряжения равного 27 кВ, частота следования импульсов составила  $900\text{ с}^{-1}$ . При этом накопленная в генераторе энергия составила 0,33 Дж.

Осциллограммы тока и напряжения регистрировали цифровым осциллографом TektronixTDS2014 при помощи низкоиндуктивного бифилярного шунта и высоковольтного ёмкостного делителя. Измерение ёмкости реактора осуществлялось при помощи цифрового LCR-измерителя E7–8. Концентрацию озона в газовой фазе в разрядной камере измеряли с помощью газоанализатора «ОЗОН – 5 – 25».

Типичные осциллограммы тока и напряжения импульсного коронного разряда представлены на рисунке 1. При длительной работе установки наблюдается изменение формы осциллограмм, что вызвано накоплением озона в газовой фазе реактора. При частоте следования импульсов напряжения  $f = 200\text{ с}^{-1}$  концентрация озона в газовой фазе реактора достигает равновесной концентрации 0,2-0,3 мг/л за 20 минут работы установки.

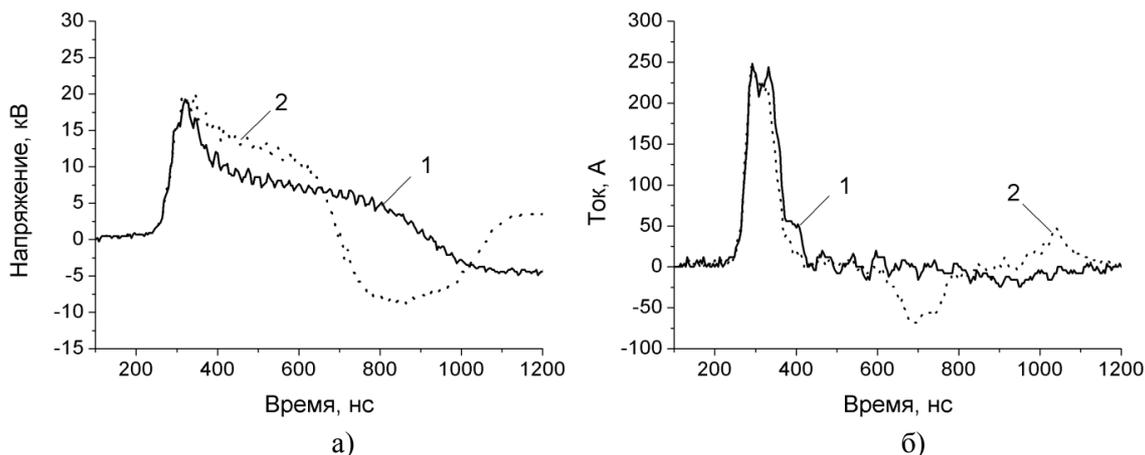


Рис. 1. Осциллограммы напряжения (а) и тока (б) импульсного коронного разряда: 1 – в начале работы, 2 - через 20 мин после включения установки.

С ростом начальной электропроводности воды вид осциллограмм существенно изменяется (см. рисунок 2), а значение остаточного напряжения, присутствующего на электродах после прекращения тока разряда, снижается практически до нуля. Эксперименты показывают, что изменение проводимости в диапазоне 0,01-10 мСм/см не приводит к прекращению разряда: свечение остается стабильным, при этом рост проводимости с 1 до 10 мСм/с приводит к снижению концентрации озона газовой фазе реактора на 20-30%, что обусловлено шунтирующим действием водо-воздушной среды.

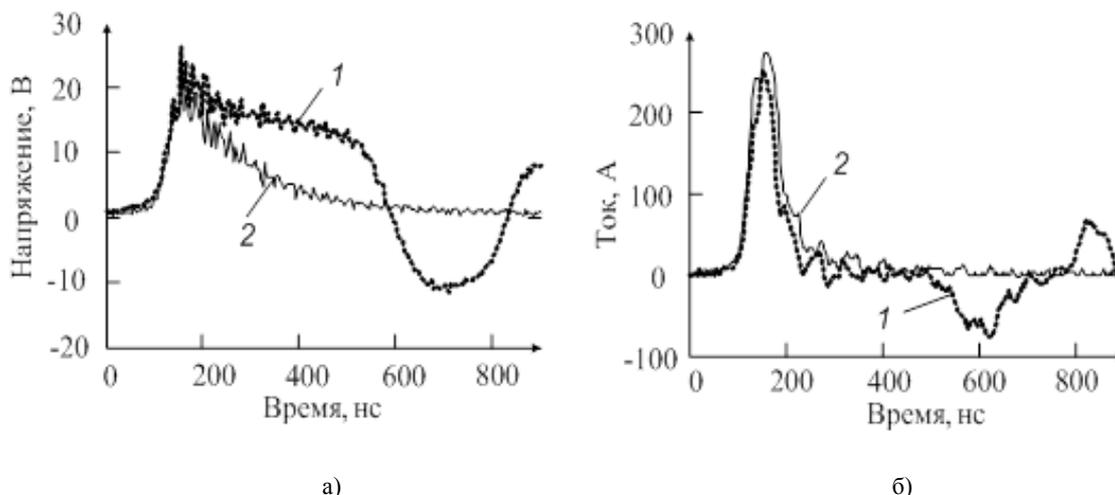


Рис. 2. Осциллограммы напряжения (а) и тока (б) импульсного коронного разряда в растворах с электропроводностью 0,01 мСм/см (1) и 10 мСм/см (2).

Для объяснения наблюдаемых явлений предложена эквивалентная схема замещения коронного разряда, приведенная на рисунке 3.

В условиях электроразрядной обработки можно выделить три характерные стадии, соответствующие различным конфигурациям эквивалентной схемы: предразрядную, разрядную, а также стадию остаточного напряжения после прекращения разряда. До момента зажигания короны (ключ S в положении 1) схема представляет собой параллельное соединение геометрической ёмкости электроразрядного реактора  $C_0$  и активного сопротивления водо-воздушной среды  $R_0$ . При зажигании коронного разряда (ключ S в положении 2) параллельно

включается динамическая ёмкость  $\Delta C$  и сопротивление  $R_k$  коронного разряда. После прекращения коронного разряда (ключ  $S$  в положении 3), схема замещения состоит из ёмкости реактора  $C_0$  разряжающейся током сквозной проводимости через сопротивления  $R_0$  и  $R_{ут}$ .

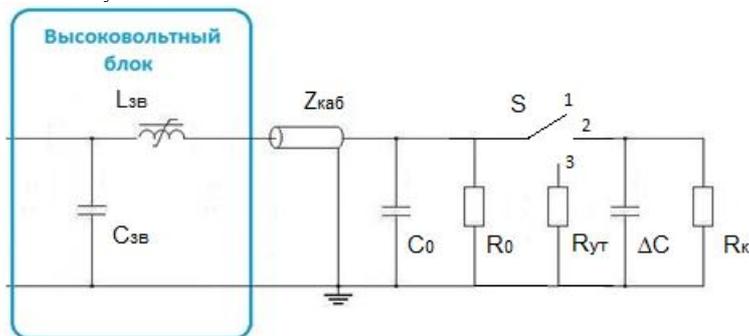


Рис. 3. Эквивалентная схема замещения выходного звена генератора и электроразрядного реактора: до момента зажигания коронного разряда (ключ  $S$  в положении 1), во время горения разряда (ключ  $S$  в положении 2) и после прекращения разряда (ключ  $S$  в положении 3).

Рассмотрим эквивалентную схему более подробно. До момента зажигания коронного разряда, при приложении напряжения к электродам происходит пропорциональный рост напряженности электрического поля во всех точках рассматриваемого промежутка. При этом реактор коронного разряда представляет собой параллельное соединение геометрической емкости разрядного промежутка и сопротивления утечки водо-воздушной среды. Геометрическая ёмкость реактора заряжается током смещения, плотность которого в каждой точке поля пропорциональна скорости изменения его напряженности:

$$j_{см}(t) = \varepsilon_0 \frac{\partial E}{\partial t}. \quad (1)$$

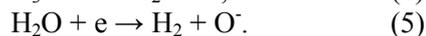
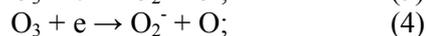
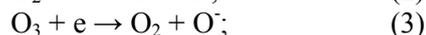
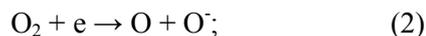
Ток сквозной проводимости, обусловленный, в основном, наличием в воздухе паров и капель воды, возрастает с увеличением начальной проводимости воды.

При достижении напряжения зажигания  $U_0 = 16 \div 17$  кВ в межэлектродном промежутке зажигается импульсный коронный разряд, в начальный момент времени характеризующийся интенсивным свечением у коронирующего электрода относительно остального объема межэлектродного промежутка. После зажигания разряда плотность тока в межэлектродном промежутке практически полностью определяется током сквозной проводимости, роль которого увеличивается по мере роста концентрации носителей заряда.

Зарождение стримеров начинается в области повышенной напряженности электрического поля у анода [6]. Ток, протекающий на этой стадии разряда, обусловлен уходом электронов из стримеров на провод. Длительность тока, прежде всего, определяется количеством и длиной стримеров, а также скоростью движения электронов вдоль них. При дальнейшем увеличении прикладываемого напряжения увеличивается интенсивность импульсного коронного разряда и, как следствие, величина разрядного тока. Общее сопротивление разрядного промежутка резко снижается. На эквивалентной схеме это отражается подключением параллельного сопротивления  $R_k$ . Кроме того, так как коронный разряд приводит к выносу объёмного заряда в межэлектродный промежуток, то можно говорить об увеличении эквивалентного радиуса высоковольтного электрода, а, следовательно, и

увеличении эквивалентной ёмкости электродной системы по сравнению с её геометрической ёмкостью, что отражено введением в схему дополнительной ёмкости  $\Delta C$ .

После устранения электронов из стримеров в межэлектродном объёме остается столб избыточного объёмного заряда положительных и отрицательных ионов, дрейфующих под действием внешнего электрического поля. Известно [7], что основным источником отрицательных ионов в разрядах атмосферного давления являются реакции диссоциативного прилипания:



Создание достаточного количества отрицательных ионов возможно в том случае, если процессы прилипания электронов превалируют над процессами ионизации. Данное условие выполняется в каналах стримеров, где наблюдается снижение напряженности электрического поля под воздействием избыточного положительного заряда в головках стримеров. После прохождения основного импульса тока ёмкость реактора постепенно разряжается током сквозной проводимости, обусловленного дрейфом объёмного заряда положительных и отрицательных ионов. На этом участке от эквивалентной схемы отключаются сопротивление разряда  $R_k$  и ёмкость  $\Delta C$ . Заряд, накопленный в геометрической ёмкости  $C_0$  формирует остаточное напряжение коронного разряда, которое постепенно снижается при разряде ёмкости на сопротивление утечки, возникающее из-за наличия в промежутке остаточного объёмного заряда, а также на активное сопротивление водо-воздушной среды, которое всегда подключено параллельно промежутку. С ростом начальной проводимости воды это сопротивление падает, и время разряда сокращается: при электропроводности воды 10 мСм/см на электродах практически не наблюдается остаточного напряжения.

Приведенная схема замещения была реализована в пакете моделирования OtCad. Сравнение схемы с экспериментальными данными показывает удовлетворительное согласование, что позволяет в дальнейшем использовать схему замещения для моделирования электроразрядных процессов при импульсном коронном разряде в водо-воздушной среде.

#### Список литературы

1. Anpilov A.M., Barkhudarov E.M., Bark Y.B., Zadiraka Y.V., et all, “Electric discharge in water as a source of UV radiation, ozone and hydrogen peroxide”, J. Phys. D: Appl. Phys. 34 (6): 993–999 (2001)
2. Grabowski L.R., Veldhuizen E.M., Pemen A.J.M., and Rutgers W.R., “Corona above water reactor for systematic study of aqueous phenol degradation”, Plasma Chem. Plasma Proc., 26(1): 3-17 (2006)
3. Аристова Н.А., Пискарев И.М. Кинетика окисления фенола вспышечным коронным разрядом // Журнал прикладной химии, 2001, т. 75, №1, с.86-89.
4. Патент 2136600 РФ. МКИ6 C02F 1/46, 7/00. Реактор и способ очистки воды / Боев С.Г., Муратов В.М., Поляков Н.П., Яворовский Н.А. // Заяв. 16.12.97; Оpubл. 10.09.99. Бюл. № 25. – 4 с.: ил.

5. Panorel I. C., Kornev I., Hatakka H., and Preis S., "Pulsed corona discharge for degradation of aqueous humic substances", *Wat. Sci. Technol.: Water Supply*, 11(2): 238–245 (2011)
6. Райзер Ю.П. Физика газового разряда: Учебное руководство: Для вузов. – 2-е изд. перераб. и доп. – М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1992. – 536 с.
7. Галота В.И., Карась В.И., Завада Л.М., Пугач С.Г. и др., Влияние электроотрицательных примесей на разряд атмосферного давления в N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> // *Вопросы атомной науки и техники*, 2006, №5, с. 86-90

## ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ИМПУЛЬСНОГО СИЛЬНОТОЧНОГО ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА

*С.В. Ротарь, студент гр. 4ТМ21, Н.С. Ермоленко, студент гр. 4ТМ21, М.И. Кайканов, м.н.с.*

*Томский политехнический университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30,  
тел.: (3822) 41-85-40  
E-mail: rsv\_90@mail.ru*

Использование импульсного электронного пучка для стерилизации медицинских изделий, радиационной обработки пищевых продуктов, очистки и обеззараживания промышленных сточных вод и в других областях радиационной обработки требует создания электронного ускорителя, обладающего большим ресурсом работы, стабильными параметрами выведенного электронного пучка и оптимальными рабочими параметрами. Любые непроизводительные потери энергии ведут к нагреву, деструкции и преждевременному разрушению конструктивных узлов ускорителя [1].

В статье представлены результаты исследования генерации импульсного сильноточного электронного пучка наносекундной длительности электронным ускорителем АСТРА-М (500 кВ, 340 нс, до 12 Дж в импульсе). Исследования выполнены для планарного диода с лезвийным катодом диаметром 38 мм, изготовленного из меди. Источником электронов является взрывоэмиссионная плазма, образующаяся на поверхности катода в результате разогрева и в последующем взрыве неоднородностей катода при повышенном токе автоэлектронной эмиссии  $j > 10^6$  А/см<sup>2</sup> и напряженности электрического поля  $10^8$  В/см у острия [2]. Изменение катод-анодного зазора (АК зазор) приводило к изменению импеданса диодного узла ускорителя (выходной импеданс генератора составляет 180 Ом). В работе определен оптимальный режим работы генератора со стабильными параметрами выведенного электронного пучка.

### **Экспериментальная установка**

Эксперименты проводились на импульсном наносекундном электронном ускорителе АСТРА-М (500 кВ, 340 нс, выведенная энергия электронов в пучке до 12 Дж). Частота следования импульсов до 50 имп/с.

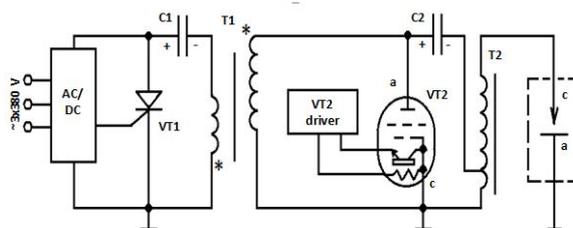


Рисунок 1 - Принципиальная схема ускорителя

C1 - первичный емкостный накопитель (40 мкФ); VT1 – полупроводниковый ключ; T1 – импульсный трансформатор (1:20); C2 – высоковольтный емкостный накопитель (100 нФ); VT2 – псевдоискровой разрядник; T2 – высоковольтный импульсный трансформатор (1:10); c - катод; а - анод.

Отличительной особенностью конструкции ускорителя является отсутствие формирующей линии. Разряд емкостного накопителя C2 происходит через импульсный трансформатор T2, генерируемое напряжение имеет квазисинусоидальную форму. Время достижения напряжением на диоде максимального значения составляет более 100 нс, что соответствует скорости роста порядка  $5 \cdot 10^{12}$  В/с.

Для измерения тока, протекающего через нагрузку наносекундного генератора, используется пояс Роговского (ПР). Для измерения напряжения, прикладываемого к диодному узлу ускорителя, применяется емкостной делитель напряжения, расположенный в маслonaполненном корпусе ускорителя. Выведенный ток и энергия электронного пучка измерялись цилиндром Фарадея (ЦФ) и калориметром соответственно. Также распределение энергии по сечению выведенного электронного пучка было исследовано при помощи телевизионной диагностики. Для определения энергетического спектра электронов в пучке использовали метод отсечения электронов фольгами.

### Исследование эмиссионных свойств лезвийного катода

При помощи цилиндра Фарадея был измерен ток выведенного пучка для разных АК зазоров. Наибольший ток  $I=510$  А был зафиксирован на минимальном  $d_{AK}=20$  мм с плотностью тока  $j = I/S_k=7$  А/см<sup>2</sup>, длительностью импульса тока 132 нс, при величине ускоряющего напряжения диода  $U_d=530$  кВ. Уменьшение катод-анодного зазора приводило к возникновению короткого замыкания в диодной камере.

Таблица 1.

#### Основные параметры электронного ускорителя для разных АК зазоров

$d_{AK}$	$U_d$ , кВ	$I_d$ , А	$I_{ЦФ}$ , А	$t_{имп}$ , нс.
26	540	1200	314	150
24	536	1100	350	148
22	530	1200	450	124
20	530	1200	510	132

Далее по осциллограммам тока и напряжения был рассчитан импеданс диода (рис. 2). Как видно из представленной осциллограммы, до начала эмиссии электронов импеданс имеет максимальное значение, что соответствует работе выходного импульсного трансформатора генератора в режиме холостого хода. В течение порядка 100 нс с момента приложения импульса до начала эмиссии

электронов с катода, напряжение диода достигает амплитудного значения порядка 450 кВ. В противном случае, если бы эмиссия диода происходила раньше, напряжение на диоде не достигла указанного амплитудного значения.

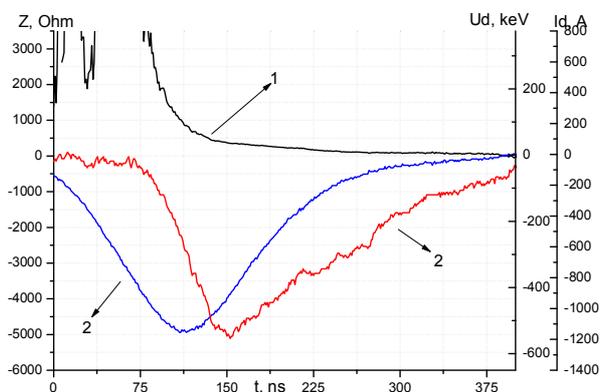


Рисунок 2 – Графики зависимостей параметров диода при АК зазоре 20 мм  
1- расчетный импеданс диода; 2 – напряжение диода; 3 – ток диода

Также проведена тепловизионная диагностика выведенного электронного пучка для разных АК зазоров, все эксперименты проводились при помощи тепловизора марки FLUKE 50Ti. За выводным окном электронного ускорителя помещалась мишень из пенопласта, в которой происходило поглощение электронного пучка. Материал мишени (пенопласт) был выбран из соображения его малой плотности и низкой теплопроводности, чтобы обеспечить корректные измерения распределения температурного поля. Поглощение электронного пучка приводило к нагреву мишени, тепловой отпечаток фиксировался тепловизором. Все эксперименты проводились после 10 импульсов, снимок теплового отпечатка на мишени производился тепловизором через 6 секунд с момента подачи последнего импульса. Данные эксперименты проводились для трех АК зазоров. Диаметр мишени из пенопласта 120 мм.

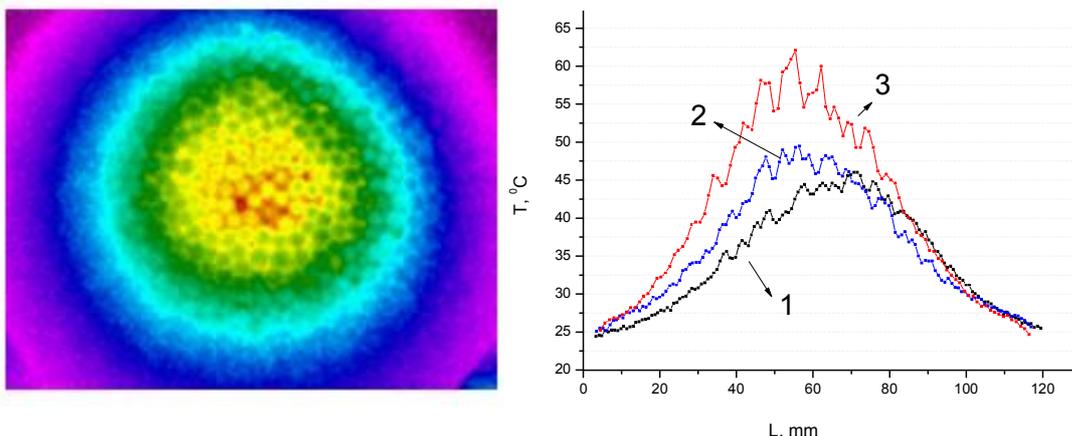


Рисунок 3 – Распределение температурного поля на мишени для различных катод-анодных зазоров: 1 - 26 мм; 2 - 24 мм; 3 - 20 мм

Из рисунка 2 видно, что при уменьшении АК зазора с 26 до 20 мм максимальное значение температуры теплового отпечатка растет, что свидетельствует о повышении энергии выведенного электронного пучка.

### Измерение энергетического спектра электронного пучка.

По литературным данным [3] при приложении к анод-катодному промежутку ускоряющего напряжения 500 кВ, энергия электронов в выведенном пучке должна составлять  $\approx 450$  кэВ. При установленном лезвийном катоде и определенном анод-катодном промежутке, равном 26 мм, была проведена серия экспериментов по измерению энергетического спектра электронного пучка. Определение энергетического спектра электронов в пучке производилось методом поглощения их в материале фольг [4]. В экспериментах использовались титановые фольги толщинами 50, 75, 100, 125 и 150 мкм.

Экстраполированные пробеги в  $\text{г/см}^2$  электронов с энергией  $E$  (МэВ) [5] в алюминии можно определить по формулам:

$$R_0(Al) = 0.4E^{1.4} \text{ при } E < 0.8 \text{ МэВ} \quad (1)$$

$$R_0(Al) = 0.54E - 0.133 \text{ при } E > 0.8 \text{ МэВ} \quad (2)$$

Экстраполированный пробег электронов в веществе с зарядом  $Z$  и массовым числом  $A$  связан с пробегом в алюминии следующим образом:

$$R_0(A, Z) = R_0(Al)(Z/A)_{Al}/(Z/A) \quad (3)$$

Для титана ( $Z=22$ ,  $A=48$ ) экстраполированный пробег электронов с энергией 450 кэВ составляет порядка 170 мкм.

Отсечные фольги размещались непосредственно за выводным окном электронного ускорителя Астра-М. О наличии электронов, прошедших через набор фольг определенной толщины, судили по сигналу тока, регистрируемого цилиндром Фарадея.

По представленным осциллограммам видно постепенное уменьшение величины выведенного тока в зависимости от толщины отсечной титановой фольги (рис. 4). На рисунке 4 кривая 1 показывает полный ток диодного узла электронного ускорителя Астра-М. Максимальный ток диодного узла при данном анод-катодном промежутке составил 1,3 кА. Кривая 2 - выведенный ток электронного пучка при наличии только фольги выводного окна ускорителя (50 мкм), при этом амплитудное значение выведенного тока составляет 280 А. Уменьшение амплитуды выведенного тока электронного пучка до 240 А происходит при установке за выводным окном ускорителя титановой фольги 25 мкм (общая толщина 75 мкм, кривая 3, рис.4). Амплитудное значение тока электронного пучка, прошедшего через дополнительную титановую фольгу 50 мкм (общая толщина фольг 100 мкм), составило 100 А (кривая 4). Наличие высокоэнергетичных электронов, прошедших через титановую фольгу толщиной 75 мкм (125 мкм), иллюстрируется кривой 5. Величина тока пучка электронов за фольгой в 75 мкм составила 46 А. После установки титановой фольги толщиной в 100 мкм (150 мкм) сигнал выведенного тока (ток с цилиндра Фарадея) не зафиксирован.

Полученные экспериментальные данные были проанализированы и сравнены с теоретической кривой прохождения ускоренных электронов через титан различной толщины. На основании сравнения сделан вывод о том, что при данном анод-катодном зазоре (26 мм) диода и площади катода ( $12 \text{ см}^2$ ) максимум энергетического спектра электронного пучка находится в диапазоне 200-300 кэВ.

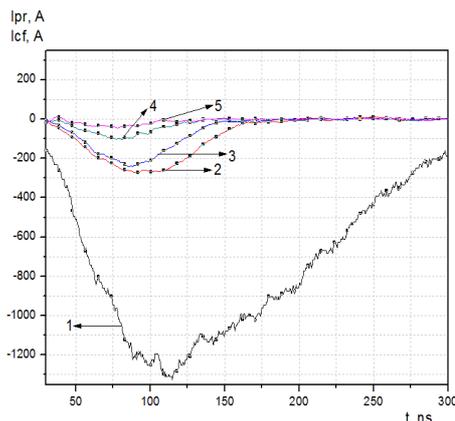


Рисунок 4 - Зависимость величины выведенного тока от толщины отсечной фольги.  
1 – полный ток диодного узла, измеряемый поясом Роговского, 2, 3, 4, 5 – выведенный ток, регистрируемый цилиндром Фарадея при различных толщинах отсечных фольг.

### Заключение

В результате проведенных исследований показано, что наиболее оптимальные параметры генерируемого электронного пучка при работе лезвийного катода достигаются при катод-анодном зазоре порядка 20 мм. Уменьшение АК зазора при данной конструкции вакуумной камеры ведет к появлению короткого замыкания диода; увеличение АК зазора приводит к рассыпанию электронного пучка, в результате часть электронов попадает на крышку вакуумной камеры; также увеличение зазора приводит к рассогласованной работе импульсного генератора с нагрузкой.

Проведено исследование распределения энергии выведенного электронного пучка тепловизионным методом для различных АК зазоров, а также его энергетического спектра методом отсечения титановыми фольгами.

### Список литературы

1. Пушкарев А. И., Сазонов Р.В. Исследование баланса заряда в диодном узле импульсного электронного ускорителя //Математика и механика. Физика. – 2006. – С. 70-73.
2. Бугаев С. П., Литвинов Е. А., Месяц Г. А., Проскуровский Д. И. Взрывная эмиссия электронов // Успехи физических наук. – 1975. – Т. 115. – № 1. – С. 101-117.
3. Ремнев Г.Е., Егоров И.С., Кайканов М.И. и др. Исследование генерации импульсного электронного пучка в частотном режиме работы ускорителя // Известия вузов. Физика. – 2011. – № 11/3. – С. 74 – 80.
4. Аржанников А.В., Астрелин В.Т., Бурдаков А.В., Попов С.С. Измерение спектра энергий мощного микросекундного РЭП в процессе релаксации в горячей плазме многопробочной ловушки ГОЛ-3// Тезисы докладов XXXVI Международной (Звенигородской) конференции по физике плазмы и УТС – Звенигород, 2009. – 84 с.
5. В.И. Беспалов. Взаимодействие ионизирующих излучений с веществом: учебное пособие. – Томск: Изд-во ТПУ, 2007. – 145 с.

---

---

**СЕКЦИЯ 2**

---

---

**ТЕХНОЛОГИИ  
НАНОМАТЕРИАЛОВ  
И МАТЕРИАЛОВ  
НОВОГО  
ПОКОЛЕНИЯ**

---

---

## ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА И БЕНТОНИТА

*Е.С. Афанасьева, аспирант, С.А. Слепцова, к.т.н., доц.*  
ФГАОУ ВПО «Северо-Восточный федеральный университет имени М.К.  
Аммосова», 677000, г. Якутск, ул. Кулаковского, 48,  
тел. (+7411) 496963  
E-mail: [KatiaSerafimovna@yandex.ru](mailto:KatiaSerafimovna@yandex.ru)

**Введение.** Для изготовления деталей узлов трения, наиболее предпочтительным комплексом физико-механических и триботехнических свойств обладает политетрафторэтилен (ПТФЭ). Особенности химического строения макромолекул и надмолекулярной структуры ПТФЭ определяют его физико-механические и уникальные антифрикционные свойства. ПТФЭ имеет одну из самых низких поверхностную энергию среди всех известных твердых тел. Низкий уровень поверхностной энергии и межмолекулярного взаимодействия определяют многие свойства полимера и в первую очередь низкий уровень поверхностного натяжения, смачиваемости, адгезионной способности и, как следствие, очень хорошие антифрикционные свойства [1]. Повышение механических и триботехнических свойств ПТФЭ может быть достигнуто путем введения в него структурно-активного наполнителя, например, слоистых алюмосиликатов.

**Целью работы** является исследование свойств композитов на основе политетрафторэтилена и бентонита.

**Экспериментальная часть.** Объектами исследований выбраны промышленный политетрафторэтилен (ПТФЭ, ГОСТ 10007-80), наполнитель – бентонит, Дашуковского месторождения Черкасской области (Черкасский бентонит), относящийся к подклассу слоистых силикатов. Основной компонент бентонита (60—70 %) — монтмориллонит  $(Al_2[Si_4O_{10}](OH)_2 \cdot nH_2O)$ , который представляет собой листовой силикат с расширяющейся структурной ячейкой. Общая величина емкости катионного обмена монтмориллонита составляет 73 мг-экв на 100 г минерала.

Подготовка политетрафторэтилена заключалась в просушке в печи при температуре 180°C в течение 4 часов. Высушенный ПТФЭ измельчали и просеивали через сито №1К. Бентонит высушивали в печи при температуре 190°C в течение 6 часов. Просушенный бентонит активировали в мельнице «АГО-2» в течение 2 минут.

Композиты получали путем сухого смешения полимера с наполнителем и последующим спеканием. Образцы для испытаний изготавливали по стандартным методикам (ГОСТ 10007-80).

Физико-механические свойства композитов - относительное удлинение, прочность при растяжении, модуль упругости - определяли по ГОСТ 11262-80 на испытательной машине "UTS-2" (Германия) при комнатной температуре и скорости перемещения подвижных захватов 100 мм/мин на лопатках (количество образцов на одно испытание – 3) и на испытательной машине Shimadzu AGS-J (Япония) при комнатной температуре и скорости перемещения подвижных захватов 50 мм/мин на лопатках (количество образцов на одно испытание – не менее 5). Триботехнические характеристики - скорость изнашивания и коэффициент трения - определяли на машине трения СМЦ-2 по схеме трения «вал-

втулка», при нагрузке – 0,45 МПа, скорости скольжения - 0,39 м/с. Скорость изнашивания оценивали по потере массы образцов в единицу времени. Момент трения фиксировали с помощью цифрового милливольтметра и рассчитывали коэффициент трения по формуле  $f_{тр} = 1,865 (M - M_{хол})$  при нагрузке 0,45 МПа. Структурные исследования поверхностей трения композитов проведены на растровом электронном микроскопе JSM-5400 LV «JEOL» при увеличении до 8000 раз.

#### **Результаты экспериментов и их обсуждение.**

Анализ триботехнических характеристик композитов показывает значительное влияние механоактивации наполнителя на износостойкость композитов: отмечается снижение скорости массового изнашивания до 1000 раз по сравнению с исходным полимером. Одним из возможных факторов повышения износостойкости данных материалов может быть усиление адгезионного взаимодействия компонентов в композите вследствие эффективного участия наполнителя в формировании граничного слоя на границе раздела «полимер-наполнитель». Кроме того, структурно-активный наполнитель, может способствовать увеличению ориентации и порядка макромолекул при трении, участвуя в трибохимических процессах трибодеструкции полимера и последующего структурирования.

Для объяснения повышения триботехнических характеристик материалов были проведены структурные исследования поверхностей трения композитов методом растровой электронной микроскопии (РЭМ). Исследование поверхности трения наполненных полимерных систем проведены на растровом электронном микроскопе JSM-5400 LV «JEOL» при увеличении до 8000 раз. Для создания на поверхности электропроводной бесструктурной пленки толщиной 100 нм применено вакуумное напыление золотом, которое обеспечивает максимальный выход вторичных электронов.

Предполагается, что в результате переориентации поверхностных слоев ПКМ на поверхности трения происходит некоторое увеличение прочности его в направлении ориентации. Это приводит к ощутимым изменениям значений износа, связанным с ориентационными явлениями. Одним из факторов, определяющих механизмы трения и изнашивания полимерных систем, является структура поверхностных слоев контактирующих тел, формирующаяся в процессе истирания. Известно, что надмолекулярная структура поверхностных слоев существенно отличается от структуры в объеме материала: под действием контактных деформаций может происходить измельчение структурных элементов, их переориентация по направлению силы трения и постепенная аморфизация поверхности трения.

На рис. 1 приведены структуры поверхностей трения ПТФЭ, модифицированного бентонитом. Видно, что на поверхностях трения происходит переориентация структурных элементов материала по направлению скольжения. В процессе трения происходит текстурирование поверхностных слоев ПТФЭ с образованием физического рельефа со сколами [2].

На микрофотографиях поверхностей трения ПТФЭ, содержащего бентонит (рис. 1) видно, что с увеличением содержания наполнителя глубина истирания (бороздки) снижается.

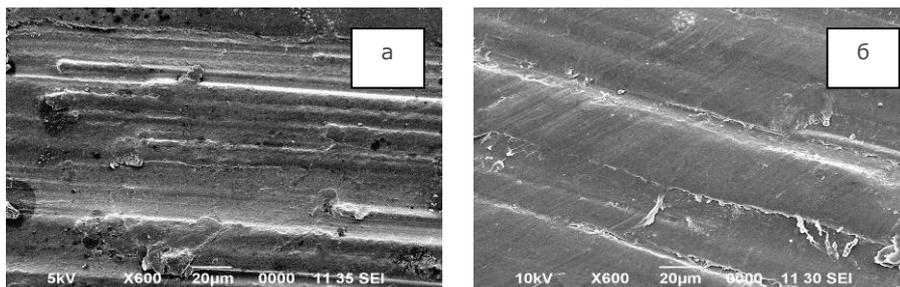


Рис. 1. Структура поверхностных слоев ПКМ на основе ПТФЭ, наполненного бентонитом: а) ПТФЭ+2мас.% бентонита; б) ПТФЭ+5мас.% бентонита.

На основании структурных исследований поверхностей трения полимерных композиционных материалов (ПКМ) на основе ПТФЭ и бентонита методом растровой электронной микроскопии, можно заключить, что структура поверхностных слоев ПКМ после трения заметно отличается от структуры исходного полимера. В процессе трения происходит ориентирование структурных частиц по направлению скольжения, локализация наполнителей на поверхности материала. Обогащение поверхностей трения полимерной матрицы частицами наполнителя способствует предохранению поверхностного слоя материала от истирания.

#### Список литературы:

1. Ю.К. Машков. Механические и триботехнические свойства полимерных композиционных материалов на основе ПТФЭ, оптимизация их состава и технологии // Вестник СибАДИ, выпуск 4 (18), 2010, с. 17-21.
2. В.П. Финевич, Н.А. Аллерт, Т.Р. Карпова, В.К. Дуплякин. Композиционные наноматериалы на основе кислотно-активированных монтмориллонитов. с. 69-74, Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И.Менделеева), 2007, т. LI, №4.

#### КИНЕТИКА ДВИЖЕНИЯ АКТИВНЫХ БРОУНОВСКИХ НАНОЧАСТИЦ

*О.В. Ющенко, к.ф.-м.н., доц., А.Ю. Бадалян, аспирант.  
Сумской государственный университет,  
40007, Украина, Сумы, ул. Римского-Корсакова, 2,  
тел.(0542)-687-767  
E-mail: [yushchenko@phe.sumdu.edu.ua](mailto:yushchenko@phe.sumdu.edu.ua)*

Со времен знаменитой лекции Ричарда Фейнмана «Там, внизу, много места», представленной в 1959 году на ежегодном собрании Американского физического общества, интерес к системам наномасштаба и их техническому применению постоянно возрастает.

Особо в последние годы [1,2] привлекает внимание движение взвешенных в жидкости золотых наночастиц (или покрытых золотом металлических сфер), которые могут совершать активное броуновское движение благодаря воздействию (нагрев) лазерного излучения. Последнее приводит к тому, что наночастицы золота,

получают дополнительную внутреннюю энергию, которую могут преобразовывать в энергию движения, в связи с чем и возник термин «активная броуновская частица» [3]. При этом, как свидетельствуют реальные и численные эксперименты [4], данные частицы в зависимости от внешних факторов обладают широким спектром режимов движения: от индивидуального вращения или колебания до коллективного направленного движения всех частиц. В результате контроль и управление режимами движения наночастиц открывает широкие возможности для применения их в качестве нанороторов, запирающих механизмов в молекулярных моторах, при адресной доставке лекарственных препаратов и т.д.

Большинство теоретических работ, посвященных данной теме (см. обзор [4]), построено на основе уравнения Ланжевена. В нашем подходе за основу принята каноническая система Гамильтона

$$\begin{aligned}\dot{q} &= \frac{\partial H}{\partial p}, \\ \dot{p} &= -\frac{\partial H}{\partial q},\end{aligned}\quad (1)$$

где  $p$ ,  $q$  – координата и импульс частицы соответственно,  $H$  – функция Гамильтона, которая в случае ангармонического осциллятора [5] может быть определена в виде

$$H = K(p) + P(q) = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 q^2}{2} + \alpha q^3 + \beta q^4, \quad (2)$$

( $K$ ,  $P$  – кинетическая и потенциальная энергия системы соответственно,  $m$  – масса частицы,  $\omega$  – ее собственная частота,  $\alpha$ ,  $\beta$  – положительные коэффициенты).

Тогда с учетом силы жидкого трения, которая имеет вид формулы Стокса для твердых сфер в жидкой/газообразной среде с малыми числами Рейнольдса, а также учитывая зависимость внутренней энергии  $\varepsilon$ , приходим к системе трех дифференциальных уравнений

$$\begin{aligned}\dot{q} &= \frac{\partial H}{\partial p}, \\ \dot{p} &= -\frac{\partial H}{\partial q} - \gamma \frac{\partial H}{\partial p} + \lambda \varepsilon \frac{\partial H}{\partial p}, \\ \dot{\varepsilon} &= \frac{\varepsilon_e - \varepsilon}{\tau} - 2\mu \varepsilon K(p).\end{aligned}\quad (3)$$

Здесь  $\gamma$  – коэффициент трения,  $\lambda$ ,  $\mu$  – положительные константы связи. При этом последнее уравнение системы (3) имеет релаксационное слагаемое ( $\tau$  – соответствующее время релаксации,  $\varepsilon_e$  – значение внутренней энергии, задаваемое внешним воздействием) и диссипационное слагаемое, которое описывает преобразование внутренней энергии системы в кинетическую. В свою очередь, указанное преобразование отражено положительным слагаемым во втором уравнении системы.

Используя адиабатическое приближение

$$\tau \ll \frac{m}{\gamma}, \quad (4)$$

система трех дифференциальных уравнений сводится к двум дифференциальным уравнениям, которые можно решить с помощью метода фазовой плоскости.

Соответствующее численное решение данных уравнений в виде фазовых портретов приведено на рисунке 1.

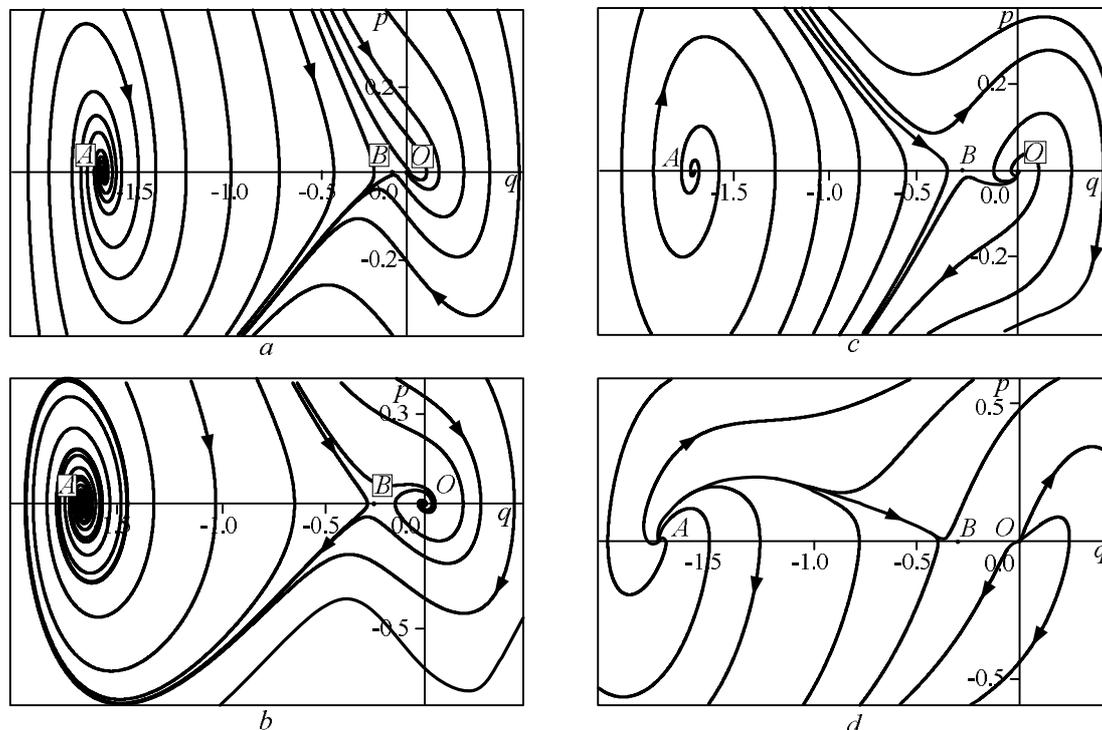


Рис. 1. Фазовые портреты системы при различных внешних параметрах.

В результате на основе фазовых портретов можно определить характер устойчивости каждого стационарного состояния системы, а также проанализировать поведение частиц вблизи каждого из этих состояний.

#### Список литературы

1. D. Rings et al., Phys. Rev. Lett. 105, 090604 (2010).
2. O.V. Yushchenko, A.Yu. Badalyan, Phys. Rev. E 85, 051127 (2012).
3. L. Schimansky-Geier et al. Phys. Lett.A 207, 140 (1995).
4. P. Romanczuk et al., Eur. Phys. J. ST 202, 1 (2012).
5. L.D. Landau, E.M. Lifshitz, Quantum Mechanics. Nonrelativistic theory, Elsevier Science Ltd., Oxford, 1991).

### ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА ТИТАНА

*И.В. Балабацук, аспирант 3-го года, Е.В. Просвиркина, к.х.н., доц., Е.Н.  
Харченко, к.х.н., с.н.с.*

*Кемеровский государственный университет,  
650043, г. Кемерово, ул. Красная, 6, тел. (3842)-386171  
E-mail: [sensitivlab@kemsu.ru](mailto:sensitivlab@kemsu.ru)*

В литературных источниках широко представлены способы получения фотокаталитически активного диоксида титана. Большинство из них

предусматривают термический гидролиз солей титана ( $Ti^{4+}$ ). Синтез диоксида титана данным способом может сопровождаться агломерацией и образованием аморфной фазы. Предотвратить нежелательные процессы возможно с помощью применения на стадии синтеза поверхностно-активных веществ (ПАВ), мягких условий промывки и высокой температурой кальцинирования.

Данная работа посвящена изучению влияния условий синтеза на структурные и фотокаталитические свойства диоксида титана.

Микрочастицы диоксида титана получали путём термического гидролиза сульфата титанила с раствором гидроксида калия [1]. Полученный диоксид титана подвергали кальцинации с последующим измерением адсорбционных свойств. Аналогичному исследованию подвергали коммерческий фотокатализатор Degussa P-25. Фазовый состав образцов определяли методом рентгенофазового анализа на дифрактометре ДР-02 “РАДИАН”. Рентгеновская трубка БСВ-25, длина рентгеновского излучения –  $\lambda=0,154187$  нм, интервал измерений по  $2\theta$   $20\div 70$  с шагом  $0,01^\circ$ . Дифракционные спектра образцов измерялись в геометрии Брегга-Брентано. Качественный и количественный анализ рентгенограмм проводили в программе “Powdercell”. Средние размеры областей когерентного рассеивания (ОКР) вычисляли по формуле Шерера:

$$D=\lambda/\beta \cdot \cos\theta,$$

где  $\lambda$ - длина волны излучения,  $\theta$ -угол дифракционного отражения,  $\beta$ - физическое уширение на рентгенограмме в радианах (в шкале  $2\theta$ ).

Фотокаталитическая активность диоксида титана была измерена спектрофотометрическим методом в модельной реакции разложения метилового оранжевого. Для оценки адсорбционной ёмкости порошков фотокатализаторов использовали раствор метилового оранжевого с начальной оптической плотностью 1D. Навеска диоксида титана была постоянной и составляла 0,10 г, объем раствора красителя – 50 мл. Остаточную концентрацию красителя оценивали фотометрическим методом.

На рисунке 1 приведены характерные рентгенограммы для образцов синтезированных способом термического гидролиза из раствора сульфата титанила: 1- без стабилизатора, 2- стабилизирован анионным ПАВ, 3- высокотемпературный отжиг.

По данным рентгенофазового анализа все образцы содержат кристаллическую фазу анатаза с размером ОКР от 7 до 29 нм (см. таблицу 1). По результатам определения ОКР образец, полученный в присутствии ПАВ, характеризуется размерами ОКР  $13\pm 1$  нм, размеры ОКР полученного образца, синтезированного без ПАВ, уменьшаются до  $7\pm 0,7$  нм, ОКР полученного образца при высокотемпературном отжиге составляют  $29\pm 2,9$  нм, которое является близким к значению ОКР коммерческого фотокатализатора Degussa P-25.

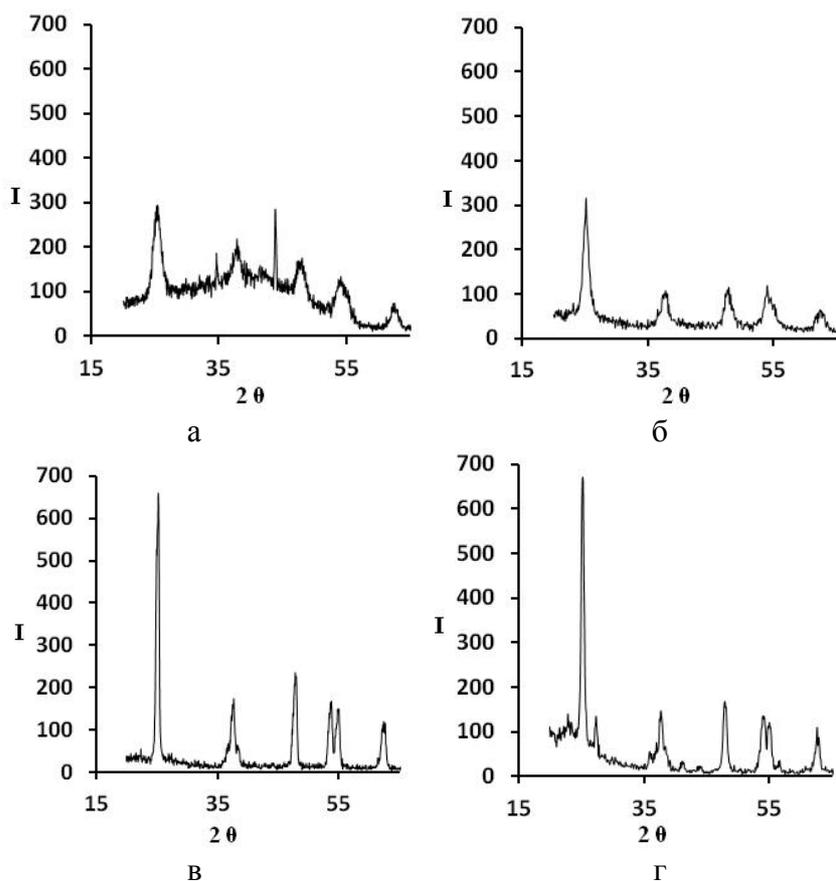


Рис.1. Рентгенограммы образцов диоксида титана:  
а) образец №1, б) образец № 2, в) образец № 3, г) Degussa P-25

Таким образом, при синтезе из раствора, не стабилизированного ПАВ, были получены частицы с меньшим размером, что должно положительно сказаться на фотокаталитической активности. Данное предположение подтверждается результатами измерений фотодеградации красителя метилового оранжевого (МО).

Таблица 1.

*Условия синтеза и физико-химические характеристики образцов*

Образец	Температура кальцинирования, °С	Фазовый состав, % анатаза	ОКР, нм	Адсорбционная способность, %	ФКА <sub>ж</sub> , %
1	500	90	7	0,83	72
2	500	99,8	13	0,8	46
3	900	97,8	29	0,97	68
Degussa P-25	-	70	29	11,2	100

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что все образцы диоксида титана обладают фотокаталитической активностью. Наилучшие результаты получены на образце 1 и коммерческом фотокатализаторе Degussa P-25.

Степень деградации МО в результате 2-х часовой экспозиции актиничным светом на синтезированном образце 1 равна 72%., его активность оказывается ниже, чем активность коммерческого фотокатализатора. Это может быть связано с тем, что частицы имеют низкую адсорбционную ёмкость и неразвитую поверхность. Введение на стадии синтеза анионного ПАВ не позволяет повысить значение адсорбционной ёмкости и улучшить фотокаталитическую активность образцов. Высокотемпературный отжиг не приводит к улучшению фотокаталитических показателей, возможно, это связано с тем, что высокотемпературный нагрев ускоряет процесс диффузии примесных атомов к поверхности, что приводит к ее загрязнению. Таким образом, получение анатазной окристаллизованной фазы не обеспечивает высоких значений фотокаталитической активности. Поэтому важным является дальнейший поиск подходов к совершенствованию фотокаталитических свойств диоксида титана.

#### Список литературы:

1. Балабашук И.В., Просвиркина Е.В., Харченко Е.Н. Влияние ПАВ на адсорбционные характеристики частиц диоксида титана // Всероссийская конференция студентов физиков и молодых ученых (ВНКСФ-19), Архангельск, 2013г, С. 453.

#### ФОРМИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СЛОЕВ ТiNi ВЫСОКОСКОРОСТНЫМ ГАЗОПЛАМЕННЫМ НАПЫЛЕНИЕМ

*П.О. Русинов, к.т.н., доц., Э.Ю. Балаев, аспирант, Б.П. Полонец, студент, гр. 08-М-АА-1, Ж.М. Бледнова, д.т.н., проф.*

*Кубанский государственный технологический университет,  
350072, г. Краснодар, УЛ. Московская ,2, тел. (861)2534997*

*E-mail: [blednova@mail.ru](mailto:blednova@mail.ru)*

**Введение.** Уровень научно-технического прогресса во много определяется достижениями в области разработки и применения новых функциональных материалов, в т.ч. материалов с эффектом памяти формы (ЭПФ) [1,2] . Ресурсосберегающая технология поверхностного модифицирования материалами с ЭПФ позволяет создавать изделия с конкурентоспособным уровнем эксплуатационных свойств [3]. Опыт разработки технологий формирования поверхностных слоев из материалов с ЭПФ методом аргонодуговой, лазерной наплавки и плазменного напыления [4-6] показывает, что обеспечение функциональных свойств памяти и псевдоупругости вызывает значительные технологические трудности, связанные с необходимостью обеспечения химического и фазового состава покрытия. В связи расширяющимися возможностями и перспективностью методов высокоскоростного напыления [7] представляется целесообразным разработать технологию нанесения покрытий из материалов с ЭПФ высокоскоростным газопламенным напылением с учетом его преимуществ, недостатков и технологических возможностей.

**Целью** настоящей работы является исследование возможности формирования качественных поверхностных слоев из материала с ЭПФ на основе титан-никель высокоскоростным газопламенным напылением и исследование структурных особенностей полученных слоев.

**Материалы и технология формирования поверхностных слоев.** Исследования проводились на конструкционных сталях (стали 45, 40Х). Высокоскоростное газопламенное напыление TiNi производилась на установке GLC на цилиндрические образцы ( $\varnothing 10 \times 50$  мм). Схема установки представлена на рис. 1.

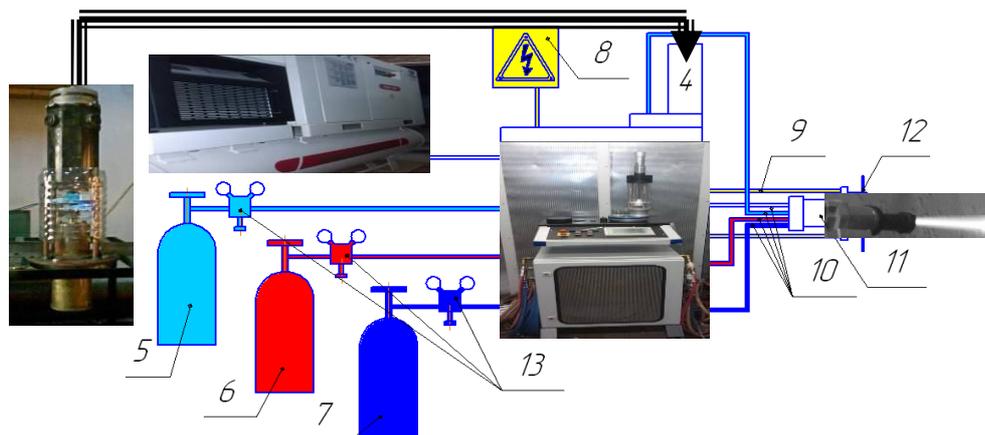


Рис. 1. Схема установки высокоскоростного газопламенного напыления: 1 - компрессор; 2 - ресивер; 3 - управляющее устройство ТСЗП-GLC-720; 4 - питатель; 5- баллон с транспортирующим газом (аргон); 6 - баллон с горючим газом (метан); 7 - баллон с окислителем (кислород); 8 - щит электрический; 9 - электрический кабель; 10- шланги; 11 -пистолет; 12 - электроды; 13 - редуктор; 14 - аттриктор

В качестве горючего газа использовалась смесь метана и кислорода, аргон являлся транспортирующим газом для порошка. Высокоскоростное газопламенное напыление осуществлялась при угле наклона горелки  $40-90^\circ$ . В качестве материала для поверхностного модифицирования использовали порошок никелида титана марки ПН55Т45 (НПО «Тулачермет»).

Как показывает анализ, исходный размер частиц порошка оказывает существенное влияние на свойства формируемого слоя. Исходный размер порошка ПН55Т45 составляет 15-20 мкм (рис.2,а). На основе анализа дифрактограммы порошка ПН55Т45 установлено, что его структура состоит преимущественно из аустенитной фазы (~95%) с небольшим количеством мартенситной фазы (~5%) (рис. 2,б). Перед плазменным напылением порошок ПН55Т45 просушивался в вакуумном сушильном шкафу в течение 3-6 ч при температуре  $120-180^\circ\text{C}$  на противнях из нержавеющей стали при толщине засыпки до 25 мм. Для повышения прочности сцепления покрытия с подложкой проводили предварительную дробеструйную обработку поверхности стали с последующим её травлением 15% раствором азотной кислоты.

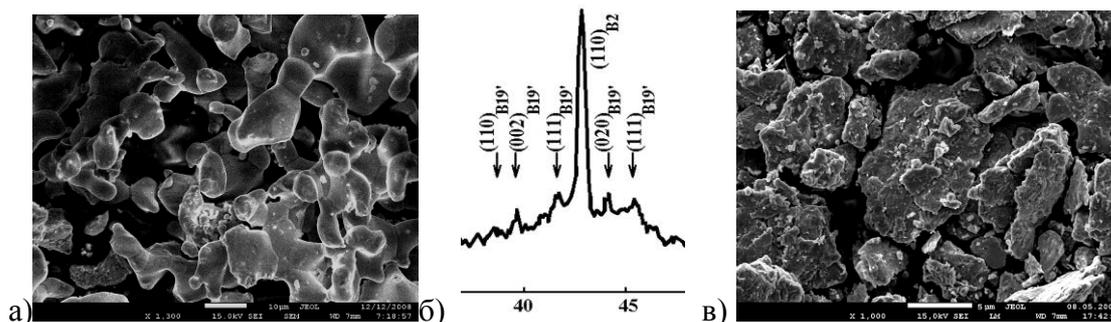


Рис.2. Порошок ПН55Т45 до механоактивации  $\times 1000$  – а); дифрактограмма порошка ПН55Т45 – б); порошок ПН55Т45 механически активированный в атриторе в течение 1ч,  $\times 1000$  – в)

С целью измельчения напыляемого порошка и его механической активации обработка порошка производилась в атриторе (рис. 1) со следующими параметрами: рабочая камера объемом 0,5л, скорость вращения мешалки  $600-1200 \text{ мин}^{-1}$ , диаметр стальных шаров составлял 6 мм. Механоактивация производилась также в шаровой мельнице ГЕФЕСТ – 2 (АГО-2У) со следующими параметрами: частота вращения барабана  $800 - 2220 \text{ мин}^{-1}$ , частота вращения водила  $600-1090 \text{ мин}^{-1}$ , диаметр стальных шаров 6 мм, время работы 2-8 мин. Измельчение, активация порошков в шаровой мельнице АГО-2У осуществляется в поле трех инерционных сил: силы Кориолиса и двух центробежных. Центробежные силы действуют на шары и порошок, превышают силу тяжести в сотни раз, благодаря чему происходит быстрая активация порошков. Порошок ПН55Т45 после механоактивации представляют собой плоские диски размером от 0,9 до 7 мкм (рис.2, в).

Для повышения прочности сцепления покрытия с подложкой проводилась предварительная дробеструйная обработка поверхности. При напылении некоторых порошков, чаще всего выполняют нанесение подслоя из другого материала. Так, в случае формирования подслоя напылением порошка чистого никеля ПНК1-ВЛ7, создается переходный слой без видимых дефектов (трещины не обнаружены), обладающий хорошей адгезией (60 МПа), что объясняется неограниченной растворимости никеля в железе. Поэтому этот металл использовался в настоящей работе в качестве подслоя при формировании покрытия TiNi напылением порошка ПН55Т45 на стали 45 и 40Х, что обеспечило получение качественного поверхностного слоя.

**Обсуждение результатов исследования.** Среди комплекса различных физико-химических и механических свойств поверхностно-модифицированных материалов особенно важное значение, независимо от назначения последних, имеют прочность сцепления с поверхностью детали (адгезия) и пористость. Эти свойства определяются состоянием поверхности детали в момент контакта с ней напыляемых частиц и особенностями структуры, получившейся при формировании покрытия.

Проведенный предварительный анализ показал, что к основным параметрам высокоскоростного газопламенного напыления, влияющим на структуру и качество покрытия, следует отнести: расход горючих газов (метан, кислород), расход порошка и транспортирующего газа (аргон), дистанцию напыления, угол напыления, скорость перемещения и подача газопламенной горелки, скорость вращения покрываемой детали. При поиске оптимального режима газопламенного напыления с помощью метода планирования эксперимента принималась такая последовательность проведения опытов, которая позволяет применить градиентные

методы поиска при неизвестной функции, т.е. приближённо восстановить закон функционирования объекта по экспериментальным данным. Проведенные исследования показали, что при формировании поверхностного слоя с ЭПФ на основе TiNi наилучшее качество покрытия достигается при расходе горючих газов метан 70-75 л/мин, кислород 150-160 л/мин.

Металлографические исследования шлифов покрытий, полученных высокоскоростным газопламенным напылением, показали, что при прохождении частиц порошка через газопламенную струю, они нагреваются и при ударе о подложку затвердевают в виде деформированных дисков, которые имеют диаметр 10-20 мкм и толщину 1-2 мкм. Основными функциональными параметрами, характеризующими свойства газопламенных покрытий, являются адгезия, пористость, структура и фазовый состав.

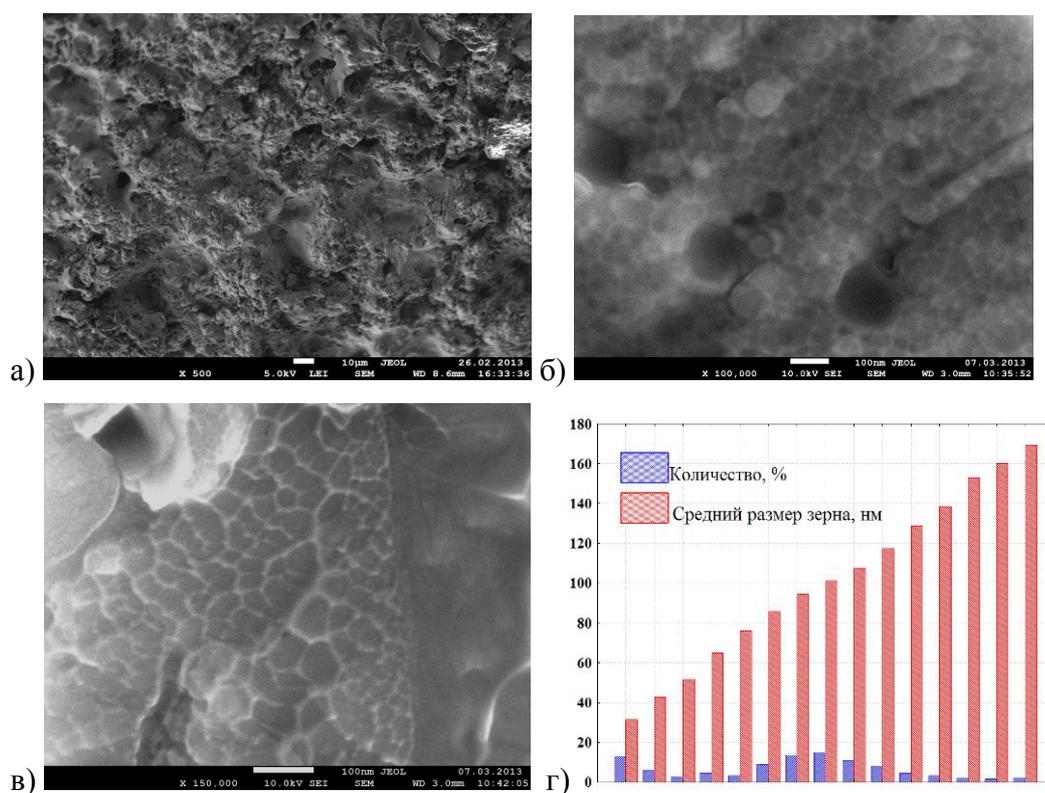


Рис. 3. Наноструктурированное TiNi покрытие, полученное высокоскоростным газопламенным напылением: а) –  $\times 500$ ; б) –  $\times 100\,000$ ; в) –  $\times 150\,000$ ; г) количественное распределение размера зерен и их процентного содержания в покрытии TiNi

Исследования микроструктуры поверхностного слоя TiNi на растровом электронном микроскопе высокого разрешения показало, что TiNi покрытие на 60-70% имеет наноразмерную структуру с размером зерна 30-170 нм (рис. 3). Во многом образование такого покрытия связано с особенностями высокоскоростного газопламенного напыления (высокая скорость соударения частиц с подложкой, высокая скорость их охлаждения и быстрая закалка сплава). Измельчение зерна в свою очередь приводит к уменьшению объемной концентрации пор на 18-24 % и формированию более плотных границ раздела. Покрытие TiNi исследовано

методами растровой электронной микроскопии. Установлено, что размер зерна интерметаллидной фазы  $Ni_3Ti$  составляет 20-60 нм.

**Заключение.** Выполненные исследования по формированию поверхностных слоев на основе TiNi позволили сделать следующие выводы:

- установлены управляющие параметры поверхностного модифицирования стали материалом с ЭПФ на основе TiNi, контролирующее структурное состояние материала: расход горючих газов (метан, кислород); расход порошка и транспортирующего газа (аргон); дистанция напыления; угол напыления; скорость перемещения и подача газопламенной горелки; скорость вращения покрываемой детали;

- произведена предварительная оценка влияния технологических факторов на основные характеристики покрытий TiNi: адгезионную прочность, пористость, размер пор; установлено, что наилучшее качество покрытия TiNi при высокоскоростном газопламенном напылении достигается при расходе горючих газов: метана 70-75 л/мин, кислорода 150-160 л/мин;

- электронномикроскопические исследования показали, что покрытие TiNi имеет наноразмерную структуру с размером зерен 30-170 нм; отмечено снижение пористости покрытия с измельчением зерна на 18-24 %.

*Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (гранты 2.1.2/ 6702; 2.1.2/ 9446; 7.722.2011-2013; Г/к № 16.740.11.0210; Г/к № 2.15.146-2012).*

#### Список литературы

1. Лякишев Н.П., Алымов М.И. Наноматериалы конструкционного назначения // Российские нанотехнологии . 2006. -Т.1-2. С. 71-81.
2. Поверхностные и внутренние границы раздела в гетерогенных материалах /отв. ред В.Е. Панин; Рос. Акад. Наук, Сиб. отделение, Ин-т физики прочности и материаловедения и др.- Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2006. – 520 с.- (Интеграционные проекты СО РАН; вып. 8).
3. Blednova Z.M. Rusinov P.O., Stepanenko M.A. Superficial Modifying by SME materials In Engineering Appendices. Materials Science Forum Vols. 738-739 Trans Tech Publications, Switzerland (2013) pp 595-600.
4. Blednova J.M., Chaevsky M.I., Budrevich D.G. The functional and mechanical possibilities of surface alloying by shape memory materials for producing demountable couplings. Phys. IV // Proc. Int. Conf. on Martensitic Transformations (ICOMAT-02). Helsinki. June, 2002., October, 2003. V.112. P. 1151-1155.
5. Бледнова Ж.М., Русинов П.О. Формирование наноструктурированных поверхностных слоев из материалов с памятью формы на основе TiNi и NiAl // Российские нанотехнологии. - 2010. - № 3-4. – С. 58-64.
6. Blednova Zh. Rusinov P. Formation of Nanostructured Blankets from Materials with Effect of Memory of the Form (SMA) in the Conditions of a Plasma Dusting and their Optimisation for Maintenance of its Functional-mechanical Properties. Advances in nanotechnology. Nova Science Publishers, 2011.p. 61-109.
7. Балдаев Л.Х., Пестеркин Н.Г., Лупанов В.А., Шатов А.П. Особенности процессов высокоскоростного газопламенного напыления. //Сварочное производство, 2003, №5 с. 43-46.

## **СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ОКСИДА ГРАФИТА И ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА**

*А.Г. Баннов, к.т.н., доц., А.А. Тимофеева, студентка гр. КХ-001, В.В. Шинкарев,  
к.т.н., доц., С.И. Юсин, к.х.н., асс.*

*Новосибирский государственный технический университет, 630073,*

*г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20, тел. (383)-346-08-01*

*E-mail: [bannov\\_a@mail.ru](mailto:bannov_a@mail.ru)*

В настоящее время все больше исследователей концентрируют свое внимание на изучении свойств графена [1]. Причем, усилия научной общественности в значительной степени направлены на разработку новых способов синтеза графена и нахождение наиболее перспективных применений [2]. Один из основных способов получения графена заключается в восстановлении оксида графена, который в свою очередь может быть получен воздействием сильных окислителей на графит.

Оксид графена – диспергированная модификация оксида графита, который может быть получен ультразвуковым диспергированием [3], а также перемешиванием смеси вода/оксид графита в течении длительного времени [4]. Оксид графита (ОГ) представляет собой материал слоистой структуры, состоящий из окисленных графеновых слоев, который обладает значительной гидрофильностью благодаря большому количеству функциональных групп [5]. Свойства оксида графита позволяют использовать его в электронике, оптике и многих других применениях [3–6]. Благодаря высокому содержанию функциональных групп данное соединение можно использовать для получения терморасширенного графита (ТРГ) с высокими текстурными характеристиками.

Существует три основных метода получения оксида графита: метод Броди [8], метод Штаудинмайера [9] и метод Хаммерса [7]. Метод Броди отличается низкой интенсивностью и должен проводиться многократно для получения оксида графита. Метод Штаудинмайера является модификацией метода Броди и также отличается низкой интенсивностью и высокими временами синтеза. Оба вышеуказанных метода используют взрывоопасные реагенты, поэтому получение ОГ по такой технологии требует большой осторожности. Метод Хаммерса отличается малой продолжительностью и высокой интенсивностью.

Цель данной работы заключалась в исследовании процесса синтеза и изучении свойств оксида графита и терморасширенного графита, полученного из оксида графита. Оксид графита был получен методом Хаммерса. Для синтеза использовалось несколько различных модификаций данного метода. Терморасширенный графит был получен нагреванием оксида графита в воздушной атмосфере с различными скоростями (5-20 К/мин). Полученные материалы исследовались с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ), энергодисперсионной спектроскопии, рентгенофазового анализа, термогравиметрии и низкотемпературной адсорбции азота. Оксид графита и терморасширенный графит тестировались в качестве электродов в суперконденсаторах. С помощью циклической вольтамперометрии были получены значения удельной емкости.

В ходе работы была установлена наиболее эффективная методика синтеза оксида графита. Удельная поверхность полученных образцов варьировалась в диапазоне 2-5 м<sup>2</sup>/г. Полученный материал хорошо диспергировался в полярных

растворителях и практически не диспергировался в неполярных растворителях даже под действием ультразвука. Содержание кислорода в материале составило не менее 32 ат.%. Межплоскостное расстояние  $d_{002}$  полученных образцов оксида графита находилось в диапазоне от 7,19 до 8,36 Å, что соответствовало образованию оксида графита.

Из оксида графита был получен терморасширенный графит с удельными поверхностями 220-300 м<sup>2</sup>/г и насыпной плотностью  $1,0 \cdot 10^{-1} - 4,9 \cdot 10^{-2}$  г/см<sup>3</sup>. Данный материал был преимущественно мезопористым и характеризовался увеличенным поровым пространством между пакетами графитовых слоев (рисунок 1). Было установлено, что в результате терморасширения объем пор материала увеличивался в ~60 раз (1,827 см<sup>3</sup>/г), а средний диаметр пор в ~1,5 раза по сравнению с исходным образцом ОГ. Было установлено, что скорость нагрева при синтезе ТРГ существенно влияет на его текстурные характеристики.

В силу своей малой проводимости и удельной поверхности, ОГ показывает слишком малую емкость в суперконденсаторах. Достаточно интересно, что отдельные образцы оксида графита при малой удельной поверхности (2-5 м<sup>2</sup>/г) показывают достаточно высокие значения емкости (50-60 Ф/г). Терморасширенный графит отличается более высокими значениями емкости в силу более высокой удельной поверхности. Было установлено, что емкость суперконденсаторов на базе терморасширенного графита может достигать 110 Ф/г, что предопределяет использование данных материалов в качестве электродных. Стоит отметить, что емкость данных материалов может быть значительно повышена за счет нанесения наночастиц оксидов металлов.

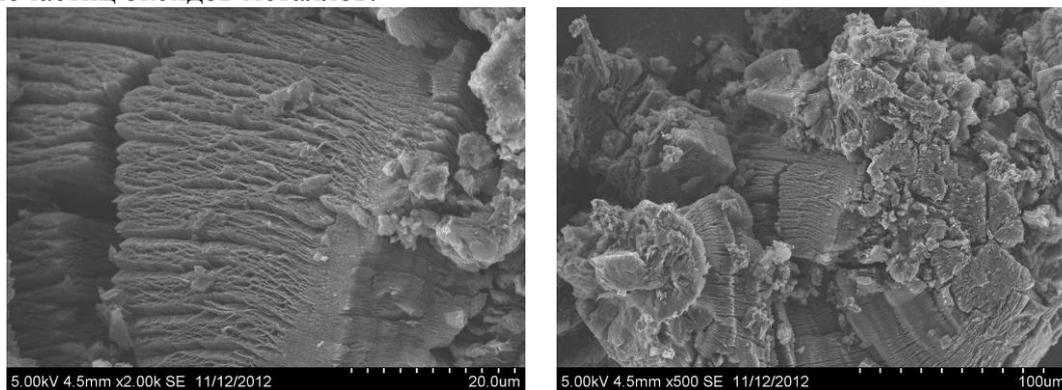


Рис. 1. РЭМ-снимки терморасширенного графита.

Оксид графита – перспективный углеродный материал, который можно широко использовать в качестве прекурсора для получения терморасширенного графита с высокими текстурными характеристиками. Исследования в области направленного получения терморасширенного графита с определенными текстурными характеристиками позволят широко использовать данный материал в качестве электродов для суперконденсаторов.

#### Список литературы

1. Geim A. K. Graphene: Status and Prospects // Science. – 2009. – V. 324. – P.1530–1534.
2. Gilje S., Han S., Wang M., Wang K. L., Kaner R. B. A chemical route to graphene for device applications // Nano Lett. – 2007. – V. 7. – P.3394–3398.

3. Stankovich S., Piner R. D., Chen X., Wu N., Nguyen S. T., Ruoff R. S. Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate) // *J. Mater. Chem.* – 2006. – V. 16. – P.155–158.
4. Jung I., Pelton M., Piner R., Dikin D. A., Stankovich S., Watcharotone S., Hausner M., Ruoff R. S. Simple Approach for high-contrast optical imaging and characterization of graphene-based sheets // *Nano Lett.* – 2007. – V. 7. – P.3569–3575.
5. Buchsteiner A., Lerf A., Pieper J. Water dynamics in graphite oxide investigated with neutron scattering // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – V. 110. – P.22328–22338.
6. Loh K. P., Bao Q., Eda G., Chhowalla M. Graphene oxide as a chemically tunable platform for optical applications // *Nature Chemistry.* – 2010. – V. 1(11). – P.1015–1024.
7. Hummers W. S., Offeman R. E. Preparation of Graphitic Oxide // *J. Am. Chem. Soc.* – 1958. – V. 80. – P.1339–1339.
8. Brodie B.C. On the atomic weight of graphite // *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* – 1859. – V. 149. – P.249–259.
9. Staudenmaier L. Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure // *Ber Dtsch chem Ges.* – 1898. V. 31. – P.1481–1487.

### **КЕРАМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩЕЙ ЛИТИЙ-МАРГАНЦЕВОЙ ШПИНЕЛИ**

*А.М. Бойчук, аспирант, В.А. Цап, аспирант, Т.Я. Бойчук студентка гр. ФМ-5, М.И.*

*Гасюк, студент гр. Ф-21*

*Прикарпатский национальный университет им. Василия Стефаника,*

*ул. Шевченко, 57, г.Ивано-Франковск*

*E-mail: [bojchukam@rambler.ru](mailto:bojchukam@rambler.ru)*

Исследование новых функциональных материалов катодной подсистемы литиевых источников тока (ЛИТ) сегодня стало самой популярной тематикой научных работ в области альтернативной энергетики. Причиной этого есть тот факт, что именно “интеркаляционная матрица” положительного электрода ЛИТ определяет удельные эксплуатационные параметры их работы, а стабильность структуры катодно-активного вещества влияет на количество циклов заряд-разряда. Среди всех материалов шпинельной структуры  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  является одной из наиболее исследованной в плане ее использования как положительного электрода ЛИТ [1,2]. Анализ современных публикаций показывает, что повышение стабильности и энергоемкости электрохимических систем с катодом на основе такой шпинели достигается за счет модификации катионной или анионной подрешетки [3-6]. Это способствует подавлению эффекта Яна-Теллера, которое приводит к образованию фазы, неспособной поглощать ионы лития по электрохимическому механизму.

В работе исследованы структурные особенности модификации железом литий-марганцевой шпинели, а также поведение полученного материала в роли катода литиевых источников тока.

Марганцевая оксошпинель  $\text{LiMn}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_4$  синтезирована с использованием традиционной керамической технологии. В роли реагентов использовались порошки  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$  и  $\text{LiOH}$  марки ЧДА. После гомогенизации их смеси в шаровой мельнице полученные брикеты спекались при температуре  $900^\circ\text{C}$  на протяжении 5 часов. Окончательная термическая обработка происходила при температуре  $1200^\circ\text{C}$  (6 часов). Рентгеноструктурные исследования проводились с помощью дифрактометра ДРОН-3 (излучение  $\text{CrK}\alpha$ ). Расшифровка дифрактограм осуществлялась с использованием программы FullProf. Для проведения электрохимических исследований сконструированы ячейки с литиевым анодом, органическим раствором электролита ( $\text{LiBF}_4$  в  $\gamma$ -бутиролактоне) и катодом на основе синтезированных материалов. В состав катодной смеси входили 88% активного вещества (полученного порошка), 2% связующей добавки и 10% сажи для повышения электропроводимости. Все технологические операции проводились в осушенном перчаточном боксе в атмосфере аргона. Гальваностатические заряд-разрядные характеристики снимались с помощью специально сконструированного стенда [7] при плотности тока  $20 \text{ мкА/см}^2$ .

Использование высокотемпературного метода синтеза позволило нам получить практически однофазный материал, что подтверждается результатами обработки экспериментальных дифрактограм (рис.1). Основная часть поликристаллического порошка имеет структуру шпинели, остальная, не более 10% в массовом соотношении - оксид марганца, который использовался при синтезе. Такой результат можно объяснить потерей части лития при высокой температуре окончательной термообработки. Также, анализируя микрофотографии полученного образца (рис.2), можно судить о микродисперсности порошка и о значительном распределении частиц по размерам, что характерно для применяемого нами метода синтеза, особенно при использовании в роли исходных веществ полидисперсных оксидов и гидроксидов.

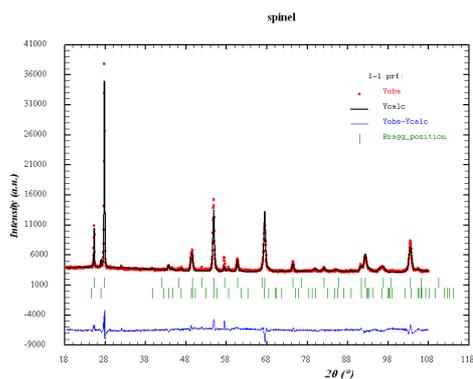


Рис. 1. Дифрактограмма образца  $\text{LiMn}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_4$

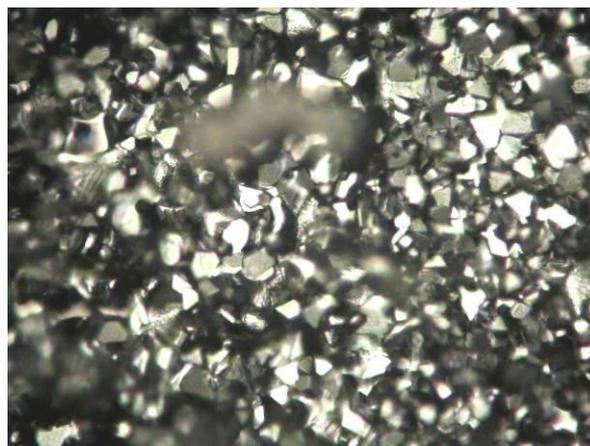


Рис.2. Микрофотографии полученного поликристаллического порошка

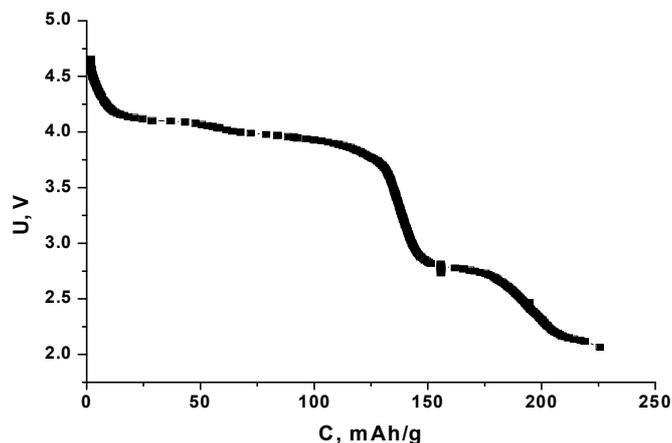
По результатам полнопрофильного анализа Ритвелда также установлено наиболее вероятное распределение катионов (табл. 1).

Введены при синтезе ионы железа занимают в структуре оба вида кристаллографических позиций, что приводит к образованию как тетравакансий, так и дефектов, расположенных в октаподрешетке за счет отличающейся величины ионного радиуса железа по отношению к ионным радиусам марганца и лития. Это приводит к увеличению параметра кристаллической решетки в сравнении с  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , что также зафиксировано нами. О влиянии железа в структуре литий-марганцевой шпинели на электрохимические характеристики литиевых источников тока с катодом на их основе можно судить по гальваностатическим разрядным характеристикам (рис. 3).

Таблица 1

*Распределение ионов по подрешеткам в шпинельной структуре*

Образец	Распределение катионов (А – тетрапозиции, В – октапозиции)
$\text{LiMn}_{1,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_4$	$(\text{Li}_{0,95}\text{Fe}_{0,05})_A[\text{Li}_{0,05}\text{Fe}_{0,05}\text{Mn}_{1,9}]_B\text{O}_4$

Рис. 3. Разрядная характеристика ячейки с катодом  $\text{LiMn}_{1,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_4$ 

Первый цикл гальваностатического разряда характеризуется как минимум двумя горизонтальными участками в области потенциалов 4В, а также при напряжении ячейки 2.5В. Резкое падение потенциала при начале разряда может быть связано с увеличением сопротивления электролита за счет уменьшения количества ионов лития, поскольку в начале разряда интеркалируется литий именно с электролита. Первый горизонтальный участок (в области 4В) характерный для источников тока с катодом на основе чистой литий-марганцевой шпинели, что отвечает теоретической емкости около 140 Ач/кг. Второе плато может быть признаком смены позиций для интеркаляции или связано с ионами железа, вероятнее в октапозициях шпинельной фазы.

Таким образом, в работе проведен керамический синтез шпинели  $\text{LiMn}_{1,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_4$  и исследованы её структурные и морфологические особенности. Установлено, что использование микродисперсных порошков железосодержащей литий-марганцевой шпинели в роли катодно-активного элемента ЛИТ обеспечивает

достаточно высокие показатели емкости и стабильное напряжение электрохимической ячейки.

#### Список литературы

1. Y. Xia, Y. Zhou, and M. Yoshio Capacity Fading on Cycling of 4 V Li/LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Cells // *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 144, Issue 8, pp. 2593-2600 (1997)
2. Blyr A., Sigala C., Amatucci G., Guyomard P., Chabre Y. and Tarascon J.M. Self discharge of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> / C Li-ion cells in their discharged state. Understanding by mean of three electrode measurements // *Journal of Electrochemical Society*, 154, pp. 194 – 209 (1998)
3. Chuanqi Feng, Hao Tang, Keli Zhang, Jutang Sun. Synthesis and electrochemical characterization of nonstoichiometry spinel phase (Li<sub>x</sub>Mn<sub>1.93</sub>Y<sub>0.02</sub>O<sub>4</sub>) for lithium ion battery applications // *Materials Chemistry and Physics*, 80, pp. 573-576 (2003)
4. Xiaojie Sun, Xiaohong Hu, Yan Shi, Shengxian Li, Yuanquan Zhou. The study of novel multi-doped spinel Li<sub>1.15</sub>Mn<sub>1.96</sub>Co<sub>0.03</sub>Gd<sub>0.01</sub>O<sub>4+δ</sub> as cathode material for Li-ion rechargeable batteries // *Solid State Ionics*, 180, pp. 377-380 (2009)
5. Tao Li, Weihua Qiu, Hailei Zhao, and Jingjing Liu. Electrochemical properties of spinel LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and LiAl<sub>0.1</sub>Mn<sub>1.9</sub>O<sub>3.9</sub>F<sub>0.1</sub> synthesized by solid-reaction // *Journal of University of Science and Technology Beijing*, Vol. 15, Number 2, pp. 187-191 (April 2008)
6. Fabio A. Amaral, Nerilso Bocchi, Ricardo F. Brocenschi, Sonia R. Biaggio, Romeu C. Rocha-Filho. Structural and electrochemical properties of the doped spinels Li<sub>1.05</sub>M<sub>0.02</sub>Mn<sub>1.98</sub>O<sub>3.98</sub>N<sub>0.02</sub> (M=Ga<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>, or Co<sup>3+</sup>; N=S<sup>2-</sup> or F) for use as cathode material in lithium batteries // *Journal of Power Sources*, 195, pp. 3293-3299 (2010)
7. Гасюк И.М. Автоматизированная многоканальная установка циклирования электрохимических ячеек / И.М. Гасюк, В.В. Угорчук, Ю.И. Стрелецкий и др. // *Технология и конструирование в электронной аппаратуре*. – 2007. – Т. 115, № 3. – С. 8–10.

#### СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОГО ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ16

Д.Ю. Булышко, студент группы 10903, Г.П. Грабовецкая, в.н.с. ИФПМ СО РАН,  
д.ф.-м.н, О.Н. Лыкова, технолог ИФПМ СО РАН  
Томский государственный университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина, 36,  
тел.(3822)-52-98-52  
E-mail: [bulynko\\_dmtr@mail.ru](mailto:bulynko_dmtr@mail.ru)

Разработка новых материалов с требуемыми эксплуатационными и технологическими характеристиками является одной из основных задач современного материаловедения. Наиболее перспективным из предложенных в последние годы подходов к ее решению представляется обработка промышленных полуфабрикатов, включающая воздействие интенсивной пластической деформацией. Такая обработка позволяет формировать в металлических материалах ультрамелкозернистое состояние, обладающее уникальными физико-

механическими свойствами [1,2]. В ряде работ [3,4] было установлено, что в процессе интенсивной пластической деформации (ИПД) в сплавах имеют место фазовые и структурные превращения (растворение фаз, появление частиц новых фаз, мартенситные превращения и др.). Отсюда дисперсность и свойства ультрамелкозернистой структуры, формирующейся в сплаве в процессе ИПД, могут существенно зависеть от режима обработки.

В данной работе проведено исследование влияния скорости охлаждения после ИПД на формирование ультрамелкозернистой структуры и ее механические свойства в  $\alpha+\beta$  титановом сплаве марки ВТ16.

В исходном состоянии сплав ВТ16 имел пластинчатую структуру с размером  $\alpha$  и  $\beta$  пластин соответственно 1,2–1,7 мкм и 0,3–0,7 мкм. (рис. 1). Методами рентгеноструктурного анализа было установлено, что объемная доля  $\beta$  фазы в сплаве составляет ~14 об.%. Ультрамелкозернистая структура в сплаве ВТ16 была получена методом прессования со сменой оси деформации и постепенным понижением температуры в интервале 1023-673 К по двум режимам. В процессе прессования по режиму 1 слиток сплава после каждого прессования был закален в воду. При прессовании по режиму 2 слиток остывал на воздухе.

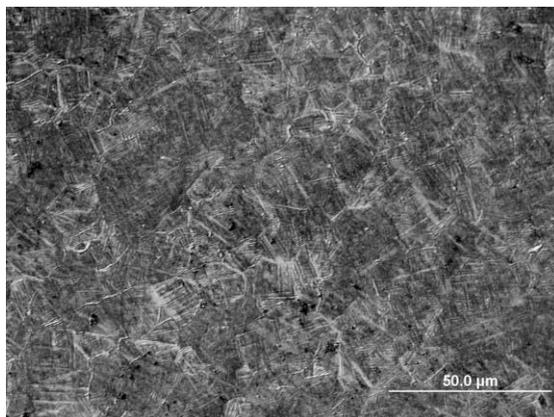


Рис. 1. Структура сплава ВТ16 в исходном состоянии.

Методами электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа установлено, что в результате обработки по обоим указанным режимам в сплаве ВТ16 формируется двухфазная  $\alpha + \beta$  ультрамелкозернистая структура. При этом объемная доля  $\beta$  фазы в ультрамелкозернистом сплаве, полученному по режиму 1, составляет ~29 об.%, а по режиму 2 – ~15 об.%

Типичное электронно-микроскопическое изображение ультрамелкозернистой структуры в сплаве ВТ16 представлено на рис. 2. На светлопольном снимке (рис. 2а) сложный деформационный контраст не позволяет выявить особенности структуры. На электроннограммах такой структуры (рис. 2а), снятых с площади 1,2 мкм<sup>2</sup>, наблюдаются дифракционные кольца, образованные рефлексами от отдельных кристаллитов. При этом почти все рефлексы имеют азимутальное размытие. Такой вид электроннограмм свидетельствует о наличии большеугловых разориентировок между элементами структуры и присутствии упругих напряжений в отдельных зернах. На темнопольном снимке (рис. 2б) хорошо видны элементы зеренно-субзеренной структуры. Распределение элементов зеренно-субзеренной структуры по размерам в ультрамелкозернистых сплавах, полученных по режимам 1 и 2 подчиняется нормально-логарифмическому закону (рис. 2в, г). Средний размер

элементов зеренно-субзеренной структуры, полученный по режиму 1 составляет  $0,28 \pm 0,13$  мкм, а по режиму 2 –  $0,3 \pm 0,12$  мкм.

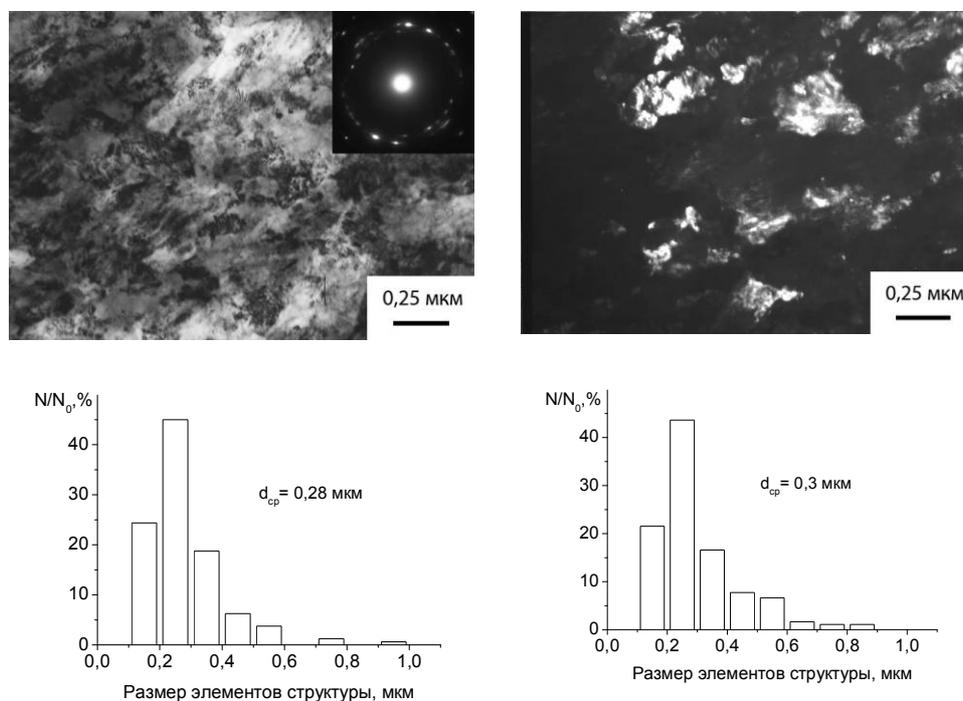


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение ультрамелкозернистого сплава ВТ16 (а, б) и гистограммы распределения элементов зеренно-субзеренной структуры по размерам в сплаве, полученном по режиму 1 (в) и режиму 2 (г).

На рис. 3 приведены кривые растяжения сплава ВТ16 в исходном и в ультрамелкозернистом состояниях при комнатной температуре в координатах «напряжение–деформация» (далее кривые «напряжение–деформация»). Видно, что на кривой «напряжение–деформация» сплава в ВТ16 в исходном состоянии длинная стадия деформационного упрочнения сменяется короткой стадией падающего напряжения. Для кривых «напряжение–деформация» сплава ВТ16 в ультрамелкозернистом состоянии, полученном по режимам 1 и 2, характерно наличие короткой стадии деформационного упрочнения, за которой следует длинная стадия падающего напряжения.

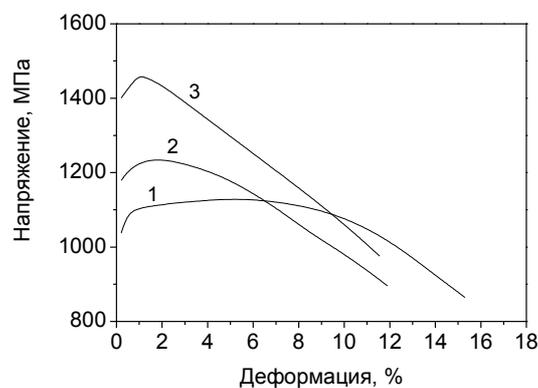


Рис 3. Кривые растяжения сплава ВТ16.

1 – исходный сплав, 2- УМЗ сплав (режим 1), 3- УМЗ сплав (режим 2).

При изучении распределения деформации по длине рабочей части образцов было установлено, что сплав в обоих состояниях в той или иной степени проявляет склонность к локализации деформации на макроуровне. Локализация деформации на макроуровне в ультрамелкозернистом сплаве ВТ16 происходит путем образования полосы локализованной деформации шириной 0,2-0,3 мм под углом  $60^\circ$  к направлению приложенной нагрузки, появление которой на кривой «напряжение–деформация» соответствует началу стадии падающего напряжения. На основе этой макрополосы в дальнейшем развивается хорошо выраженная шейка. Деформация в шейке продолжается до возникновения второй макрополосы локализованной деформации, направленной под углом  $120^\circ$  к первой полосе. Разрушение образца с ультрамелкозернистой структурой, полученной по режиму 1, происходит отрывом от места стыка полос локализованной деформации вдоль обеих полос (рис. 4а). Разрушение образца с ультрамелкозернистой структурой, полученной по режиму 2, происходит также отрывом, но постепенно от места стыка вдоль обеих полос локализованной деформации (рис. 4б). В крупнозернистом сплаве ВТ16 локализация деформации на макроуровне происходит путем образования шейки. Разрушение происходит отрывом, который развивается постепенно от центральной части образца к его краям (рис. 4в).

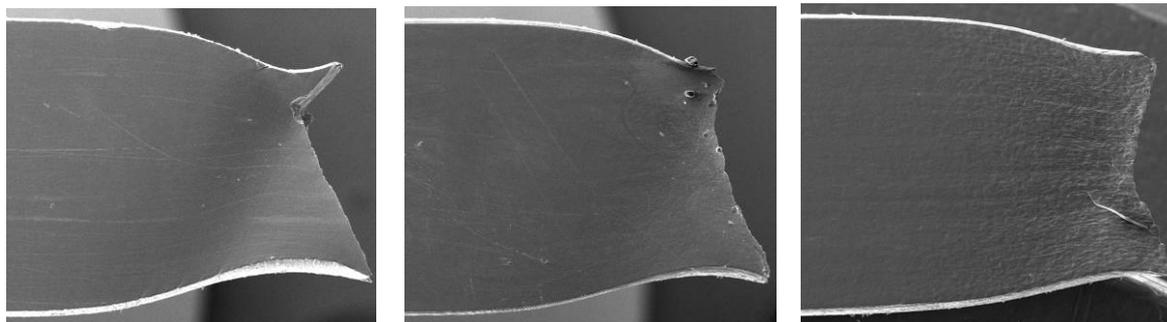


Рис. 4. Локализация пластической деформации. а) образец с УМЗ структурой (режим 1), б) образец с УМЗ структурой (режим 2), в) исходный образец

Таблица 1.

*Механические свойства титанового сплава ВТ16 в крупнозернистом (КЗ) и ультрамелкозернистом (УМЗ) состояниях при комнатной температуре*

Материал	d, мкм	Содержание $\beta$ фазы, об. %	Предел текучести, МПа	Предел прочности, МПа	Деформация до разрушения, %
КЗ ВТ16	15	14	1037	1131	15
УМЗ ВТ16 (режим 1)	0,28	29	1178	1241	12
УМЗ ВТ16 (режим 2)	0,30	15	1400	1462	11

Влияние структурно-фазового состояния на механические свойства сплава ВТ16 при комнатной температуре иллюстрируют данные таблицы 1. Видно, что сплав в ультрамелкозернистом состоянии имеет большие пределы текучести и прочности и меньшую деформацию до разрушения по сравнению с крупнозернистым сплавом. При этом пределы текучести и прочности ультрамелкозернистого сплава при практически одинаковом размере элементов зеренно-субзеренной структуры тем выше, чем меньше содержание в нем менее прочной  $\beta$  фазы.

Таким образом, уровень повышения прочностных свойств при формировании ультрамелкозернистой структуры в титановых сплавах, содержащих фазы с различными прочностными характеристиками, определяется не только дисперсностью элементов структуры, но и соотношением объемных долей фаз.

### Список литературы

1. Колобов Ю.Р., Валиев Р.З., Грабовецкая Г.П. и др. Зернограничная диффузия и свойства наноструктурных материалов. – Новосибирск: Наука, 2001. – 232 с.
2. Носкова Н.И., Мулюков Р.Р. Субмикроструктурные и нанокристаллические металлы и сплавы. – Екатеринбург: УрО РАН, 2003. – 278 с.
3. Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные металлические материалы. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. – 398 с.
4. Салищев Г.А., Галеев Р.М., Малышева С.П. и др. Формирование субмикроструктурной структуры в титане и титановых сплавах и их механические свойства // МиТОМ. – 2006. – № 2. – С. 19 – 26.

## ЭЛЕКТРОДИАЛИЗНОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ РАСТВОРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И ЭЛЕКТРОЛИТОВ

*М.П. Бурчу, аспирант, А.Д. Курач, студент, А.Г. Липин, д.т.н., профессор  
Ивановский государственный химико-технологический университет,  
153000, г. Иваново, Шереметьевский пр., 8,  
E-mail: piaxt@isuct.ru*

Проблема очистки от солей глицерина, органических кислот, мономеров, полупродуктов органического синтеза не теряет актуальности. Эффективное выделение неорганических солей из водных растворов этих веществ может быть осуществлено посредством электродиализа. Электродиализ исторически развивался как метод опреснения воды и ранее для очистки сточных вод и регенерации технологических растворов он практически не применялся, за исключением очистки гальваностокков. До сих пор не ясен целый ряд принципиально важных моментов использования этого метода для обработки растворов солей с концентрациями более 12 г/л, что объясняет и отсутствие надежных, устойчиво работающих технологических процессов и соответствующих аппаратов.

Цель данной работы – анализ влияния технологических и режимных параметров на кинетику электропереноса процесса разделения растворов

органических веществ и электролитов. Исследования проводили на лабораторной установке, состоящей из трехкамерного электродиализатора с анионообменной мембраной МА-40 и катионообменной мембраной МК-40, регулируемого источника постоянного тока, перистальтического насоса и контрольных приборов для измерения силы тока и напряжения. В качестве электродов использованы пластины из титана с оксид-рутениевым покрытием (анод) и нержавеющая сталь (катод). Схема установки представлена на рис. 1.

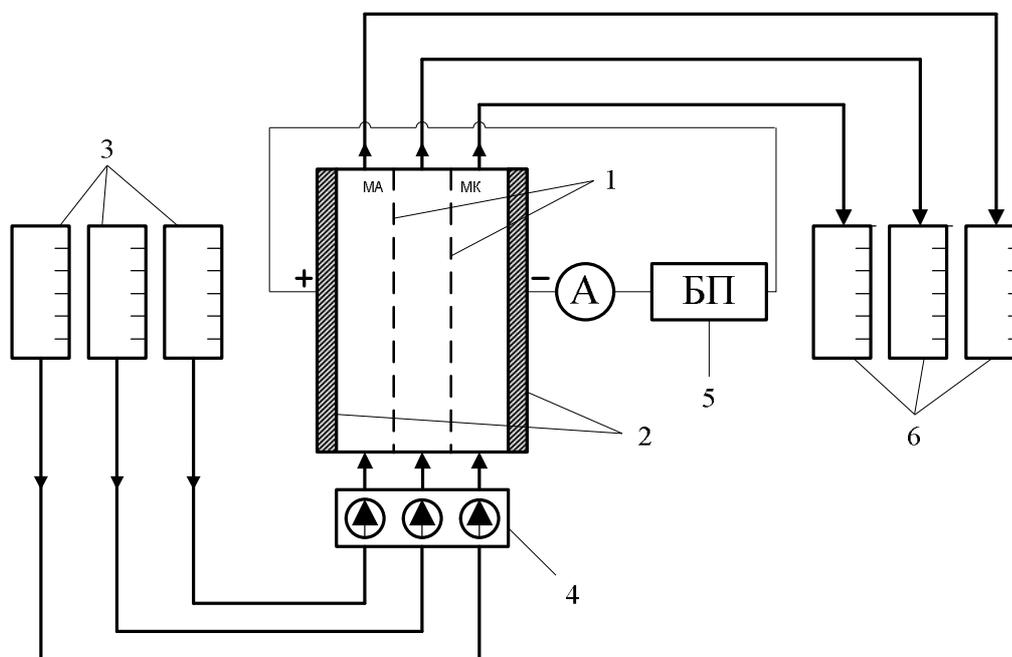


Рис. 1. Схема лабораторной установки: 1 - мембраны, 2 - электроды, 3 - емкости исходных растворов, 4 - перистальтический насос, 5 - блок питания, 6 – емкости обработанных растворов

Перерабатываемый раствор подавали в среднюю камеру. В качестве анолита использовали раствор серной кислоты концентрацией 0,2 моль/л, католита – раствор гидроксида натрия концентрацией 0,1 моль/л. Рабочая поверхность каждой мембраны составляла  $112 \text{ см}^2$ . Модельные растворы в качестве соли, подлежащей удалению, содержали сульфат натрия. При наложении электрического поля в результате катодного процесса образуются гидроксил-ионы. Ионы натрия переносятся через катионитовую мембрану МК-40 и таким образом в катодной камере образуется щелочь. В анодной камере образуется и концентрируется серная кислота вследствие электромиграции сульфат-ионов через анионитовую мембрану МА-40 и электродного процесса образования  $\text{H}^+$ -ионов. Одновременно в средней камере происходит снижение концентрации соли.

На рисунке 2 показаны зависимости плотности потока ионов соли от напряжения на электродах при двух значениях концентрации исходного раствора. При концентрации соли в растворе 0,56 моль/л диффузионные ограничения отсутствуют, о чем свидетельствует характер кривой с возрастающей крутизной. При концентрации соли в растворе 0,12 моль/л наблюдается явление концентрационной поляризации, приводящее к замедлению роста плотности потока ионов соли при увеличении напряжения на электродах.

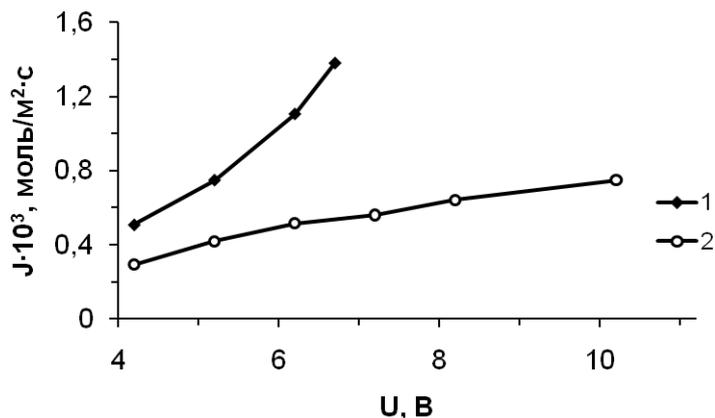


Рис. 2. Зависимость плотности потока ионов соли от напряжения на электродах.  
Начальная концентрация соли в растворе, моль/л: 1 - 0,56, 2 – 0,12

С увеличением скорости прокачки раствора через камеры аппарата интенсивность массопереноса увеличивается. Возрастание плотности потока вещества через мембрану при увеличении скорости движения раствора соли иллюстрирует график рисунка 3. Начальная концентрация соли равна 0,55 моль/л, напряжение на электродах - 6 В.

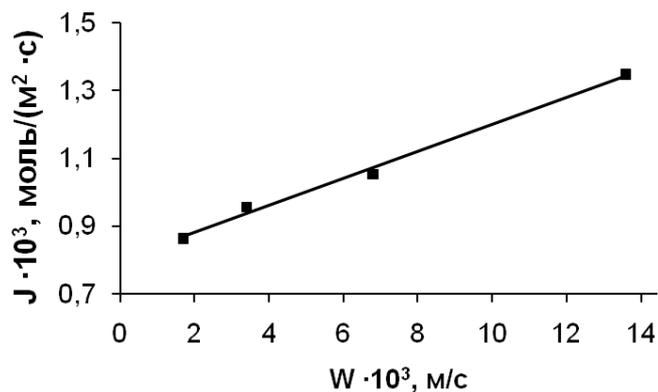


Рис. 3. Зависимость плотности потока ионов соли от скорости движения раствора

При достаточном времени пребывания в аппарате в получаемом диализате выделяемая соль практически отсутствует. На основании проведенных экспериментов по выделению солей из растворов органических веществ можно сделать заключение о том, что возможна переработка растворов с концентрацией соли до 1 моль/л.

## **ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ НА ТОЧНОСТЬ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФАЗОВОГО СОСТАВА КОМПОЗИЦИОННОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ**

*И.П.Васильев, асп., инж., Д.Н.Пантелеев, студ., лаб.*

*Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр. Ленина 30,*

*тел.(3822)564-531*

E-mail: [zarkvon@tpu.ru](mailto:zarkvon@tpu.ru)

### **Введение**

Композиционные керамики на основе диоксида циркония имеют широкое применение в качестве конструкционных, инструментальных, функциональных материалов во многих областях современной промышленности[1]. Такие керамики обладают высокой твердостью и стабильностью, также они термоустойчивы и биологически нейтральны. Как и большинство материалов, в составе которых можно выделить элементарную ячейку, диоксид циркония существует в нескольких структурных формах, это моноклинная(m), тетрагональная(t), кубическая(c) фазы[2]. Переход из низкотемпературной моноклинной фазы в тетрагональную происходит при температуре 1170°C, которая, в свою очередь, переходит в кубическую при 2370°C. При снижении температуры происходит обратный переход из кубической фазы в тетрагональную, а при дальнейшем понижении температуры и в моноклинную. Для стабилизации тетрагональной фазы при низких температурах используют добавки в виде оксидов различных металлов, например, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Фазы отличаются своей геометрией, соответственно переход диоксида циркония из одной фазы в другую сопровождается изменением объема в большую (t→m) или меньшую (m→t) сторону, что, в свою очередь, влияет на эксплуатационные качества готового изделия. Например, при появлении и распространении трещины в условиях зерна метастабильной тетрагональной модификации переходят в моноклинную модификацию с увеличением своего объема, в результате структурного перехода трещина теряет свою энергию и останавливается, увеличивая тем самым прочность материала. В настоящей работе исследованы изменения в фазовом составе образца, выполненного из стабилизированного иттрием диоксида циркония, под влиянием механической обработки поверхности.

### **Методика эксперимента**

Образцы были изготовлены из ультрадисперсных порошков (УДП) твердого раствора ZrO<sub>2</sub> – 3 мол. %Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. С целью повышения однородности гранулометрического состава УДП обрабатывались в планетарной мельнице «Активатор-2SL» в течение 15 минут. Соотношение массы шаров к массе порошка равнялось 1,5. Частота вращения барабанов 1500 об/мин. Компактирование порошков было произведено сухим одноосным статическим прессованием в виде таблеток диаметром 9 мм и толщиной (3-4) мм при давлении P=150 МПа. Спекание компактов осуществлялось в воздушной среде в печи сопротивления СНОЛ 12/16 при температуре T=1550°C в течение 1 часа со скоростью нагрева 10°C/мин.

Основными воздействиями, влияние которых на фазовый состав исследуется в данной работе, являются грубая и тонкая механическая обработка. В качестве грубой обработки была применена шлифовка с использованием в качестве абразива порошка оксида алюминия с диаметром зерна 50мкм. В качестве тонкой механической обработки была полировка с использованием алмазной пасты.

Контроль фазового состава проводился методом рентгено-фазового анализа на дифрактометре ARL X'tra с использованием монохроматизированного  $\text{CuK}_\alpha$  излучения. Полученные рентгенограммы обрабатывались методом полнопрофильного анализа с использованием программного комплекса Powder Cell 2.4. Для определения микротвердости образцов применялся микротвердомер ZHV1M фирмы Zwick (Германия) с нагрузками на индентор 50-500г и выдержкой 10 с, поверхность образцов полировалась до зеркального состояния, после чего производилось более 10 индентирований.

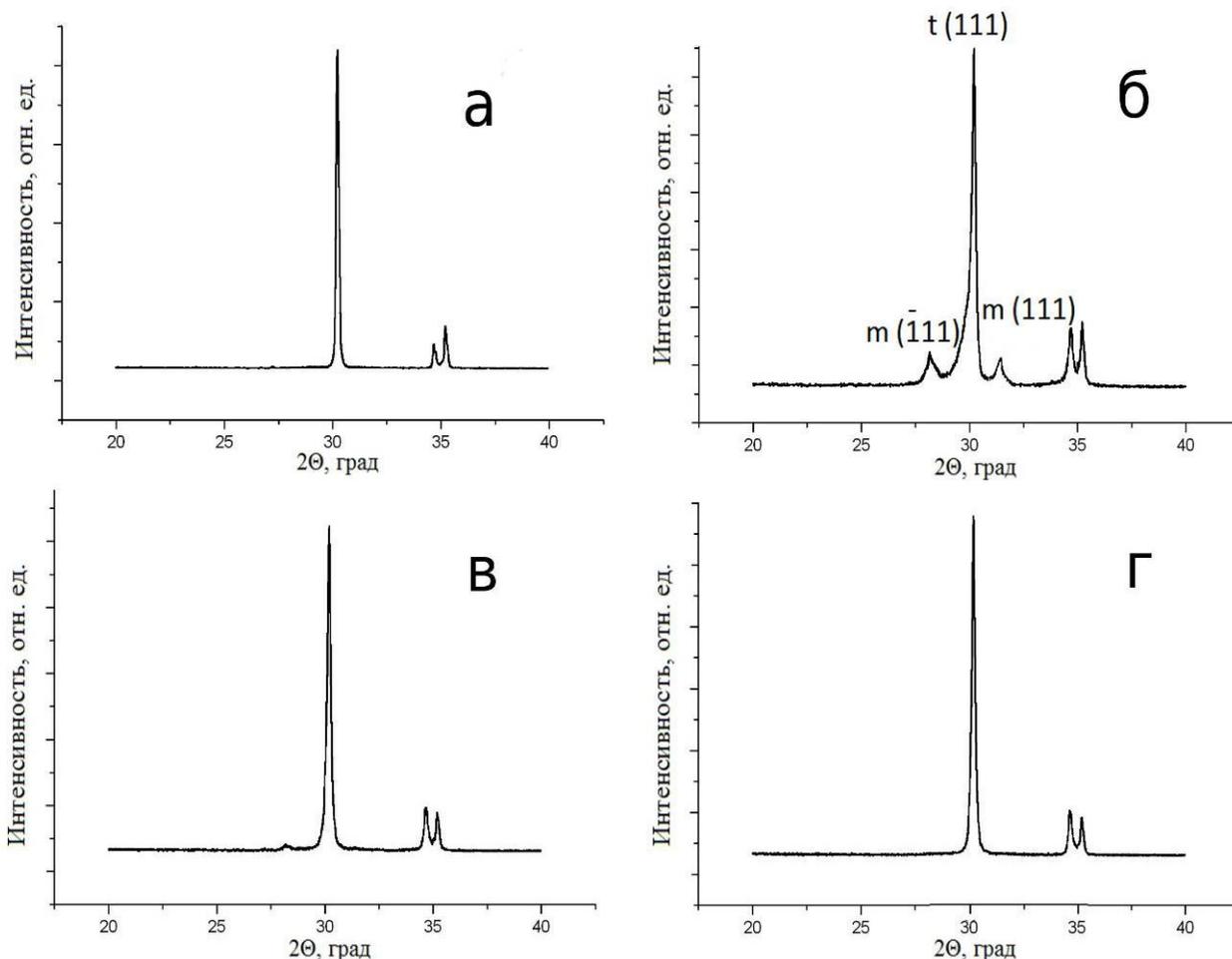


Рисунок 1. Дифрактограммы керамики, спеченной из ультрадисперсного порошка  $\text{ZrO}_2$ :  
 а — исходное состояние (после спекания компакта при температуре 1500 градусов, 1ч);  
 б — после шлифовки приповерхностного слоя толщиной 60 мкм;  
 в, г — после последующего термического обжига шлифованного образца в течение 30 мин при  $T=700^\circ\text{C}$  и  $1000^\circ\text{C}$ , соответственно

### Экспериментальные результаты

После спекания компакта при температуре  $1550^\circ\text{C}$  в течение 1ч РФА показал 100% наличие тетрагональной фазы в образце (рисунок 1 а). Для того чтобы узнать фазовый состав вещества в объеме образца, при помощи шлифовки с использованием в качестве абразива порошка оксида алюминия был удален верхний слой толщиной порядка 60мкм. Рентгено-фазовый анализ указал на появление моноклинной фазы (рисунок 1 б). На дифрактограммах t-фаза представлена

наиболее интенсивным рефлексом (111). На присутствие заметного количества моноклинной фазы указывают линии ( $\square$ 111) и (111). Поскольку, при неоднократном повторении шлифовки и РФА моноклинная фаза не исчезала и оставалась примерно на одном уровне, вполне закономерно предположение о том, что спеченный образец содержит *m*-фазу по всему своему объему.

Для того чтобы определить, распределена ли моноклинная фаза, проявившаяся на дифрактограммах, по всему объему или же является наведенной, была проведена полировка поверхности образца с использованием алмазной пасты. После полировки РФА 100% содержание в образце *t*-фазы. При многократном повторении данной последовательности действий (шлифовка→РФА→полировка→РФА), стабильное исчезновение моноклинной фазы после тонкой полировки позволяет сделать вывод о том, что моноклинная фаза, возникающая после шлифовки является наведенной и находится лишь в тонком приповерхностном слое (при снятии слоя толщиной около 5 мкм, моноклинная фаза не обнаружена), нежели распределенной по всему объему, как считалось ранее.

Таким образом, возникает вопрос, касающийся поиска наиболее оптимального способа устранения наведенной *m*-фазы. Как известно, моноклинная фаза переходит в тетрагональную при температуре 1170°C, а поскольку в образце присутствует оксид иттрия, то температура полного *m*→*t* перехода и стабилизации диоксида циркония может отличаться от упомянутого значения. Нами был проведен ступенчатый обжиг отшлифованных образцов с целью определения данной температуры. Стартовой точкой отжига стала температура 700°C. По данным РФА, присутствие моноклинной фазы сохранилось (рисунок 1 в).

Присутствие моноклинной фазы не было обнаружено РФА лишь при температуре 1000°C (рисунок 1 г). С учетом данных, полученных после серии экспериментов, состоящих из шлифовки образцов с последующим их обжигом при определенной ранее температуре, можно сделать вывод о том, что при обжиге с температурой 1000°C моноклинная фаза, появившаяся в образце после механической обработки полностью переходит в тетрагональную.

При термическом обжиге механические свойства приповерхностных слоев вещества могут отличаться от свойств внутри образца. Нами был проведен эксперимент по выявлению разницы между микротвердостью поверхности образца до отжига и после него. Описание эксперимента приведено ниже. Образец с нулевым содержанием моноклинной фазы шлифовался с использованием порошка алюминия. Проводилась полировка его поверхности до зеркального состояния. Измерения микротвердости были осуществлены на микротвердомере ZHV1M. Следующим шагом стал термический обжиг образцов при температуре 1000°C в течении 30 минут и со скоростью нагрева 10 °C/мин. после обжига измерения микротвердости были повторены. В таблице 1 представлены результаты статистической обработки данных двух вышеописанных измерений в соответствии с критерием Стьюдента для доверительной вероятности 95% [3]. Для нивелирования воздействия на конечный результат дефектов образца, например, попадания индентора на приповерхностную пору, индентирование производилось более 10 раз для каждого значения нагрузки.

Таблица 1

*Микротвердость композиционной керамики на основе диоксида циркония до и после термического обжига при температуре 1000°C*

Нагрузка, Г	Значения микротвердости до обжига, кг/мм <sup>2</sup>		Значения микротвердости после обжига, кг/мм <sup>2</sup>	
	Среднее значение	Доверительные интервалы	Среднее значение	Доверительные интервалы
50	974,6	±48,3	1049,1	±63,7
100	992,2	±32,3	1010,1	±43,1
200	974,3	±29,6	1003,1	±33,9
300	941,9	±41,5	994,8	±42,7
500	948,7	±22,6	1014,8	±25,0

Можно заметить, что значения микротвердости до обжига и после него близки, а с учетом доверительных интервалов — имеют пересечения области значений, что позволяет сделать вывод о том, что термический обжиг образца, состоящего из стабилизированного оксидом иттрия диоксида циркония на значения микротвердости практически не влияет, а значит, практическое применение его к изделиям из циркониевой керамики с целью повышения их микротвердости нецелесообразно.

#### **Выводы**

Установлено, что механическая обработка приводит к наведению моноклинной фазы в приповерхностном слое образца, которая может привести к неверной интерпретации результатов исследования фазового состава в глубинных слоях керамики методом сошлифовки приповерхностных слоев с последующим рентгено-фазовым анализом.

При помощи тонкой полировки можно удалить слой с наведенной моноклинной фазой, тем самым нейтрализовав ее. Помимо механической полировки, паразитная m-фаза исчезает после нормализующего термического отжига (для данной серии образцов при скорости нагрева 10 °С/мин. и выдержке 30 мин., температура оказалась равна 1000°C)

Также был определен наиболее предпочтительный, с точки зрения экономических соображений, способ избавления от паразитной m-фазы, которым является нормализующий отжиг, так как, несмотря на то, что наведенная моноклинная фаза исчезает и при тонкой полировке, нормализующий обжиг является менее трудоемким и обладает более широкими возможностями контроля процесса нормализации.

#### **Список литературы**

1. Хасанов О.Л., Двилис Э.С., Бикбаева З.Г. Методы компактирования и консолидации наноструктурных материалов и изделий. – Томск: Издательство Томского политехнического университета, 2008. – 212 с.
2. Чибисов А.Н., Завадинский В.Г. Компьютерное изучение стехиометрических частиц диоксида циркония // Моделирование систем. - 2004. - №2(8). С. 60-

66.  
3. Казарновский Д.М., Тареев Б.М. Испытания электроизоляционных материалов. - Энергия, 1969. - 296 с.

### **ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ ПРИ ГОРЯЧЕМ ПРЕССОВАНИИ**

*А.П. Хрусталева, студент гр. 4Б91, С.А. Ворожцов, к.т.н.,  
Научный руководитель: С.Н. Кульков, д.ф.-м.н., проф.  
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, 634021, г.  
Томск, пр. Академический 2/4, тел. (3822)-491-881  
E-mail: vorn1985@gmail.com*

#### **Введение**

Алюминий и сплавы на его основе – широко используемые в настоящее время материалы, при этом актуальной является задача повышения их механических свойств. Известно, что введение в алюминиевую матрицу прочных высокомолекулярных нанокристаллических частиц позволяет существенно улучшить ее механические свойства (модуль упругости, прочность, твердость), повысить износостойкость, термостойкость, и др. [1]. В ряде предыдущих работ [2,3], установлено, что в процессе горячего прессования порошковых смесей алюминия с детонационными алмазами происходит образование высокодисперсной фазы карбида алюминия  $Al_4C_3$ , при этом средний размер кристаллитов для металлической матрицы составляет 40 нм, а для карбида алюминия 30 нм. Малый размер кристаллитов алюминия в горячепрессованных образцах обусловлен наличием наночастиц  $Al_4C_3$ , сформировавшихся в процессе горячего прессования и образованием новых границ в материале, причем увеличение содержания углерода в исходной смеси нанопорошков приводит к увеличению количества образующейся фазы  $Al_4C_3$ . До сих пор, однако, не было изучено формирование структуры и свойств таких композитов при разной температуре и времени изотермической выдержки под давлением с фиксированным содержанием углерода в виде детонационных алмазов в исходной порошковой смеси.

Цель работы – изучить фазовый состав, параметры тонкой кристаллической структуры и механические свойства композиционных материалов на основе алюминия, полученных методом горячего прессования с разной температурой синтеза и временем изотермической выдержки под давлением.

#### **Материал и методика экспериментов**

В качестве материалов для исследований в работе использован порошок алюминия со средним размером частиц 700 нм, который синтезирован электрическим взрывом проводников [4]. По данным рентгеноструктурного анализа средний размер кристаллитов в порошке алюминия составил 90 нм, величина микродисторсии кристаллической решетки  $10^{-3}$ .

Смесь порошка алюминия готовилась с углеродом в виде детонационных алмазов [5]. Размер агломератов в порошке углерода составил 11 мкм, средний

размер составляющих их микроблоков по данным малоуглового рассеяния рентгеновского излучения 4 нм [6].

По данным рентгенофазового анализа порошок углерода содержит рентгено-аморфную фазу в количестве  $40 \pm 5\%$  и фазу алмаза  $45 \pm 5\%$ , присутствуют следы кристаллической фазы углерода. Средний размер кристаллитов в нанопорошке углерода по данным рентгеноструктурного анализа составил 4 нм, величина микродисторсии кристаллической решётки  $1.7 \cdot 10^{-2}$

Подробное описание структуры используемых порошков приводится в работе [3]. Из исследуемых порошков методом горячего прессования в среде аргона при температурах 670, 700, 750 °С и давлении 30 МПа получены материалы с количеством углерода в исходной порошковой смеси 10 вес.%. Продолжительность изотермической выдержки при горячем прессовании составляла от 5 до 45 минут.

Исследование фазового состава и структурных параметров исходных порошков и полученных на их основе материалов осуществлялось на дифрактометре ДРОН УМ-1 с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Идентификацию фаз проводили, сопоставляя пики рентгенограммы с картотекой ASTM. Определение размеров кристаллитов по рентгеновским пикам проводилось по уширению наиболее интенсивного отражения на малых углах дифракции, а расчет величины микродисторсии кристаллической решетки ( $\epsilon$ ) по уширению рефлекса на дальних углах дифракции [7]. Рефлексы алюминия на рентгенограммах приводились к одной интенсивности, а содержание карбида алюминия в композитах оценивалось по сумме площадей наиболее интенсивных пиков, соответствующих карбиду алюминия. Механические испытания композитов Al-Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> на трехточечный изгиб проводились на универсальной испытательной машине Instron 1185.

### Результаты и обсуждение

Анализ дифрактограмм синтезированных образцов материалов (рис. 1) показал, что в полученных композитах присутствуют рефлексы алюминия и карбида алюминия Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>, который образовался в процессе горячего прессования аналогично [2,3]. Средний размер кристаллитов в материалах, определённый по уширению рентгеновских рефлексов, для металлической матрицы составил 50 нм, а для карбида алюминия 25 нм. Расчет параметров кристаллической решетки алюминия и карбида алюминия показал хорошее согласие с известными данными (для алюминия параметр  $a = 0.4049$ , а для Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> –  $a = 0,3338$ ,  $c = 2.4996$  [8]), которые для карбида алюминия составили  $a = 0.33618$  нм,  $c = 2.3689$  нм, а для алюминия  $a = 0.40516$  нм.

Установлено, что карбид алюминия в материалах образуется вне зависимости от времени изотермической выдержки под давлением и температуры синтеза, однако его объемное содержание изменяется. На рис. 2 представлена зависимость изменения содержания карбида алюминия в композитах при разных температурах синтеза от времени изотермической выдержки под давлением порошковых смесей Al-C.

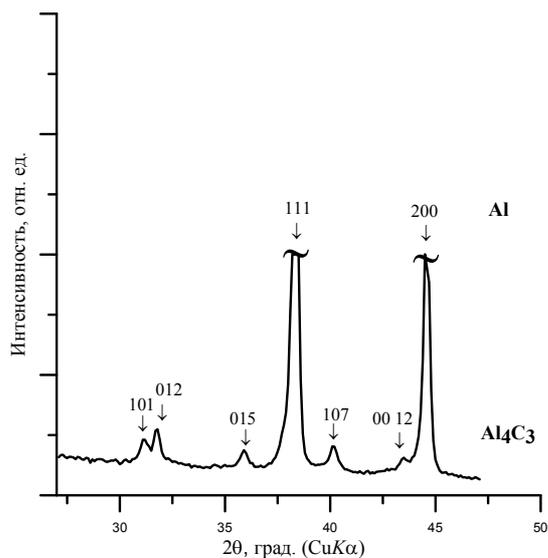


Рис. 1. Фрагмент рентгеновской дифрактограммы материала Al-Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>, полученного методом горячего прессования

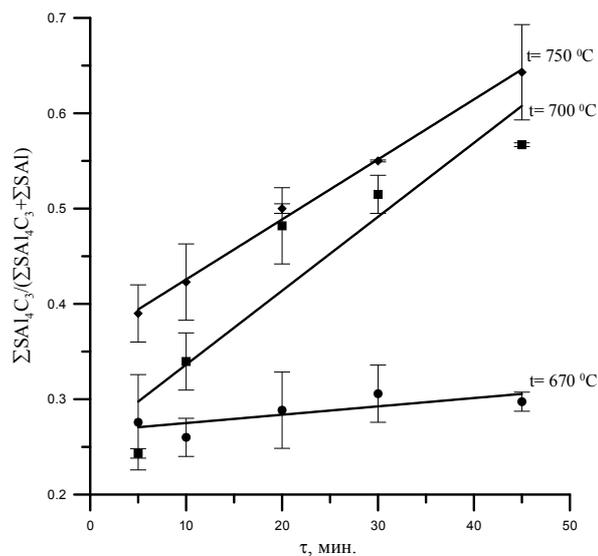


Рис. 2. Зависимость интенсивности фазообразования карбида алюминия от времени изотермической выдержки под давлением порошковых смесей Al-C при разных температурах синтеза: ● – 670 °C; ■ – 700 °C; ◆ – 750 °C

Видно, что при температурах синтеза 670 и 700 °C объемное содержание фазы Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> при выдержке 5 минут примерно одинаково, при этом повышение температуры синтеза до 750 °C приводит к увеличению объемного содержания карбидной фазы при такой же выдержке. Выдержка порошковых смесей под давлением более 5 минут приводит к интенсивному увеличению объемного содержания фазы Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> в композитах при температурах 700 и 750 °C. Однако при температуре 670 °C увеличение выдержки под давлением не способствует столь интенсивному образованию фазы Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>.

Таким образом, увеличение температуры синтеза и времени изотермической выдержки под давлением порошковых смесей Al-C при горячем прессовании приводит к значительному увеличению образования фазы Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> в получаемых композитах.

На рис. 3 представлена зависимость изменения плотности горячепрессованных композитов от времени изотермической выдержки под давлением порошковых смесей Al-C при температурах в диапазоне 670-750 °C. Установлено, что плотность материалов составляет от 1.93 до 2.37 г/см<sup>3</sup>. При этом при температурах синтеза 700 и 750 °C плотность образцов монотонно возрастает с увеличением времени выдержки и достигает значений ~2.37 г/см<sup>3</sup>, а при температуре 670 °C плотность компактов ниже, но также возрастает, и составляет максимум 2.2 г/см<sup>3</sup>, т.е. межчастичное взаимодействие в материалах происходит интенсивнее при температурах выше T<sub>пл</sub> основного компонента и пористость таких композитов при максимальной выдержке составляет около 10 %. Таким образом, вне зависимости от температуры синтеза при максимальной выдержке порошковых смесей под давлением, плотность горячепрессованных компактов составляет порядка 2.2-2.37 г/см<sup>3</sup>.

Испытания материалов на трехточечный изгиб показали, что вклад в формирование их прочностных свойств вносит как объемное содержание

наночастиц  $Al_4C_3$ , образовавшихся в процессе горячего прессования, так и объем порового пространства в получаемых материалах. В частности, у образцов с минимальной плотностью  $1.93 \text{ г/см}^3$  значения предела прочности на изгиб составляют 50-80 МПа, а у композитов с плотностью  $2.37 \text{ г/см}^3$  - 350-480 МПа. На рис. 4 представлена зависимость прочности на изгиб композитов Al- $Al_4C_3$  от их относительной плотности (плотность горячепрессованных композитов, отнесенная к теоретической плотности алюминия) в двойных логарифмических координатах.

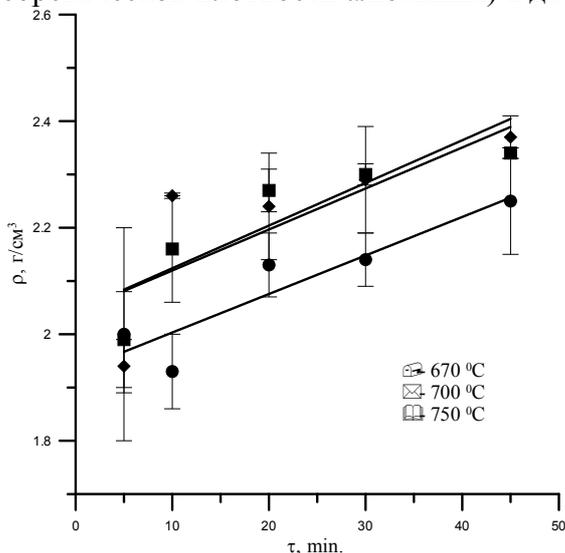


Рис. 3. Плотность композитов в зависимости от времени горячего прессования порошковых смесей Al-C при разных температурах:  
● - 670 °C; ■ - 700 °C; ◆ - 750 °C

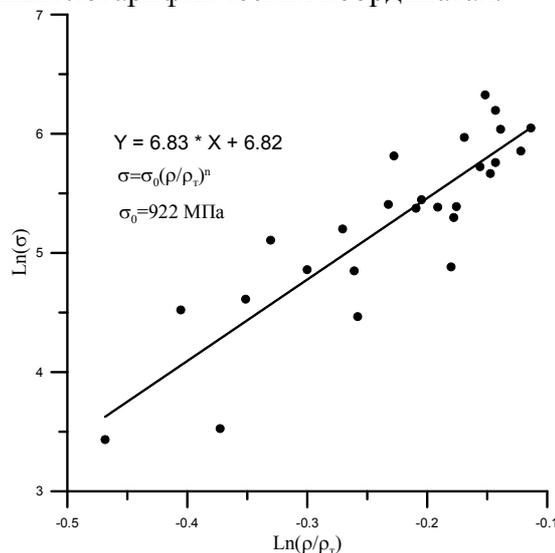


Рис. 4. Зависимость прочности на изгиб композитов Al- $Al_4C_3$  от относительной плотности

Экстраполяция величин предела прочности всех образцов на беспористое состояние позволила установить, что в плотном состоянии материалов, их прочность на изгиб будет составлять около 920 МПа.

### Выводы

Показано, что при горячем прессовании порошковых смесей Al-10 вес.% происходит формирование фазы карбида алюминия со средним размером кристаллитов 25 нм. С увеличением температуры синтеза и времени изотермической выдержки под давлением в синтезируемых материалах объемное содержание фазы  $Al_4C_3$  возрастает.

Установлено, что плотность материалов возрастает с увеличением температуры синтеза. При максимальной выдержке под давлением порошковых смесей плотность горячепрессованных композитов составляет  $2.25-2.37 \text{ г/см}^3$ .

В беспористом состоянии прочность на изгиб материалов составляет 920 МПа.

*Работа проводилась при частичной финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы. Соглашения № 14.В37.21.0758, № 14.В37.21.1559 и № 14.В37.21.0050*

### Список литературы

1. J. Lin, C.A. Lin, G.A. Wu, J.L. Horng. Sliding wear of  $Al_2O_3$ /6061 Al composite. // Journal of material science. 1996. №31. P. 3481-3486
2. Кульков С.Н., Ворожцов С.А. Структура и механические свойства композитов Al- $Al_4C_3$ . // Известия вузов. Физика. 2010. Т.53 №11 С.44-48.
3. С.А. Ворожцов, С.П. Буякова, С.Н. Кульков. Синтез, структура и фазовый состав наноструктурных материалов Al- $Al_4C_3$ . // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2011. № 1 с. 52-57
4. Лернер М. И., Шаманский В. В. Журнал структурной химии. 2004. Том 45. С. 112 - 115.
5. Vereschagin A.L., Sakovich G.V., Komarov V.F., Petrov E.A. Diamond Relat. Mater. 1993. №3. P. 160.
6. Сакович Г.В., Комаров В.Ф., Петров Е.А. Сверхтвердые материалы. - 2002. - № 3. - с. 3-18.
7. Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Расторгуев Л.Н. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. Изд-во: металлургия, Москва, 1982.
8. А.Н. Стрелецкий, И.В. Повстугар, А.Б. Борунова, С.Ф. Ломаева, П.Ю. Бутягин. Коллоидный журнал. 2006. Том 68. №4. С. 513.

## СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ AU И AG МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ ОБЪЕМНЫХ МИШЕНЕЙ В ЖИДКОСТИ

*Д.А. Гончарова, И.Н. Латин, н.с.*

*Томский государственный университет,  
634050, г. Томск, пр. Ленина, 36, тел. (3822)-531-591  
E-mail: [darya.goncharova.1991@mail.ru](mailto:darya.goncharova.1991@mail.ru)*

Настоящая работа посвящена исследованию размерных, структурных, оптических свойств, стабильности коллоидных растворов наночастиц, полученных при лазерной абляции мишени металлических Ag и Au основной гармоникой наносекундного Nd:YAG лазера рисунок 1. Синтез проводился, как в чистой дистиллированной воде, так и в воде с добавками высокомолекулярных ПАВ концентрацией 0,2 масс. % в качестве стабилизаторов: поливинилпирролидон (PVP) с молекулярной массой 55 000, полиэтиленгликоль (PEG) с молекулярной массой 100 000.

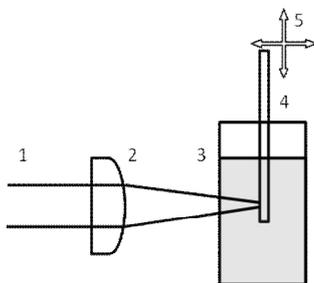
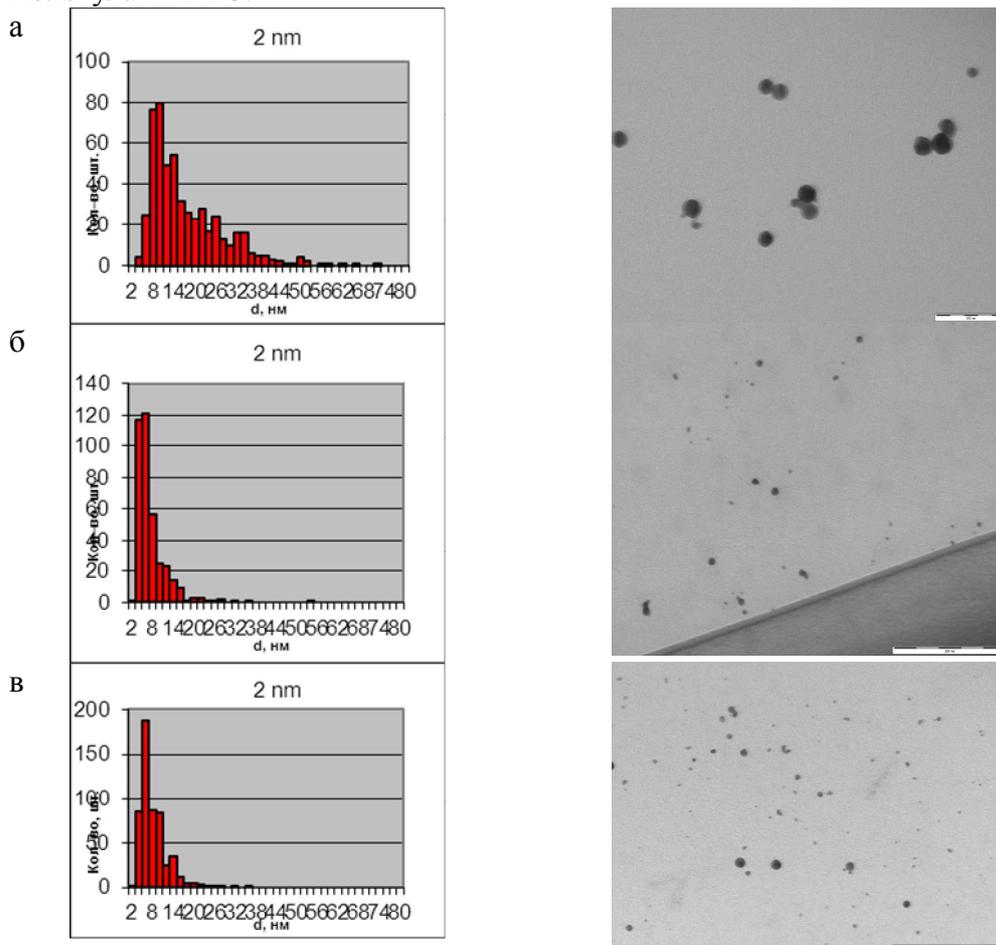


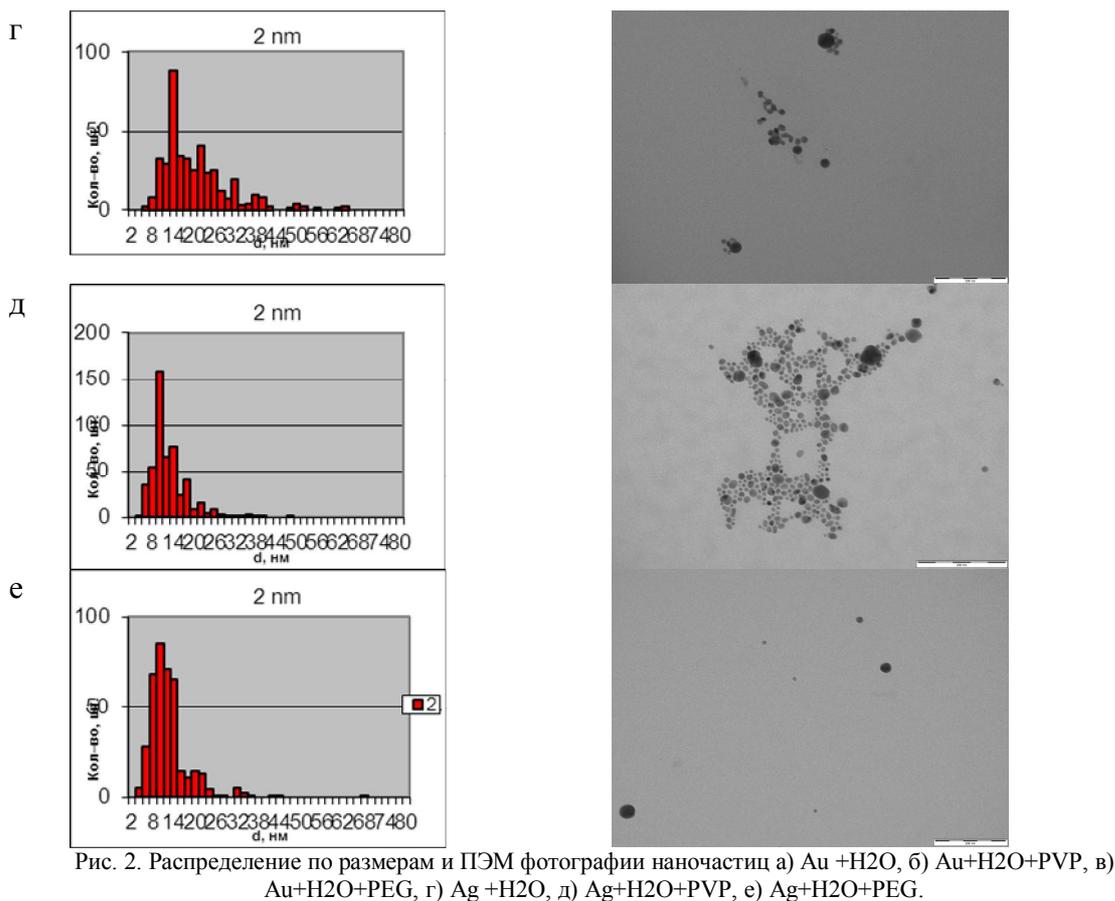
Рис. 1. Схема возбуждения при лазерной абляции: излучение лазера – 1, фокусирующая линза – 2, сосуд с раствором – 3, мишень – 4, направление движение образца – 5.

Спектры поглощения и флуоресценции полученных дисперсий исследовались на спектрофлуориметре с функцией спектрофотометра SM2203 в кварцевых кюветах в диапазоне 200-800 нм.

Размер частиц определялся из светлопольных изображений (микрофотографий) полученных на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) SM12 (Philips, Нидерланды), коллоидные растворы наносились на медные сетки с аморфным углеродным покрытием, высушивались и исследовались с различным увеличением при ускоряющем напряжении до 120 кВ. Распределение частиц по размерам проводилось по выборке не менее 500 частиц, полученных из 3-5 микрофото-графий.

Анализ размерных свойств для частиц Au и Ag, полученных при абляции в дистиллированной воде и воде с добавками ПАВ показали, что наибольший размер частиц получается в чистой воде без добавок (рисунок 2). Добавка ПАВ приводит к уменьшению размера частиц. Наиболее вероятной причиной этого является нелинейное поглощение и рассеяние излучения накачки на полимерных молекулах, что приводит к уменьшению плотности излучения накачки на мишени и формированию более мелких частиц. Более эффективно процесс нелинейного поглощения и рассеяния идет на молекулах PVP, которые хуже растворяются в воде и имеют более длинноволновый край полосы поглощения по сравнению с молекулами PEG.





На рисунке 3 приведены спектры поглощения наночастиц серебра и золота. Наночастицы золота и серебра имеют пики плазмонного поглощения в области 520 и 400 нм соответственно. В отличие от наночастиц полупроводников, положение пика поглощения до определенных размеров у них не зависит от размера частиц (например, у золота до 30 нм), а характеризует диэлектрическую проницаемость растворителя и свойства металла. Увеличение размера частиц приводит только к уширению плазмонного пика и уменьшению его интенсивности. Другим фактором, влияющим на спектр, является агрегация наночастиц, что приводит к появлению длинноволнового «хвоста» в спектре поглощения.

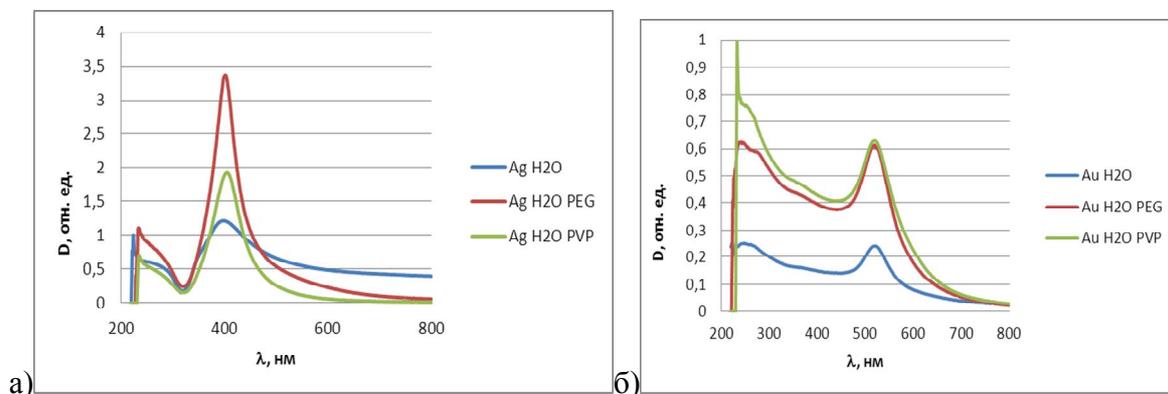


Рис. 3. Спектры поглощения наночастиц растворов металлов: а) Ag, б) Au.

Использование ПАВ PEG и PVP приводит к стабилизации растворов за счет предотвращения процесса агрегации частиц. В течение нескольких месяцев растворы стабильны, а их оптическая плотность изменяется незначительно.

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРОВ ЧАСТИЦ КЕРАМИЧЕСКИХ НАНОПОРОШКОВ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ ДИФРАКЦИИ**

*А. Далбанбай, студент гр. 4БМ12, А.А. Леонов, студент гр. 13А93, И.А. Божко,  
к.ф-м.н., доц.*

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, тел. (3822)-419-147*

*E-mail: amantay\_d@mail.ru*

Современная промышленность производит значительную часть материалов и изделий из порошкообразного сырья. На свойства конечного продукта значительное влияние оказывают размеры частиц сырья. В связи с этим, непрерывно растет необходимость в определении размеров частиц порошкообразных веществ. В современной практике существуют много методов гранулометрического анализа, среди которых наибольшее распространение получили микроскопический метод, седиментационный метод, ситовой метод и др. [1]. В производстве существует потребность в методах измерения, стремящихся к более быстрому, максимально автоматизированному и надежному процессу измерения размеров частиц с высокой абсолютной точностью. Вышеперечисленным требованиям измерения размеров частиц порошкообразных материалов удовлетворяет метод лазерной дифракции, который позволяет получать распределение частиц по размерам на основании данных измерения угловой зависимости интенсивности рассеянного света. Однако, следует отметить, что при анализе размеров частиц порошкообразных материалов методом лазерной дифракции большое влияние на корректность полученных результатов оказывают степень дисперсности и концентрация частиц этих материалов в суспензиях, а также условия диспергирования порошка [2]. Диспергирование образцов может быть достигнуто различными способами, включая интенсивное перемешивание, ультразвуковую обработку, стабилизацию pH, добавление стабилизирующих агентов и т.д. [3]. Необходимым условием при выборе того или иного способа диспергирования пробы (либо их комбинации) является то, чтобы данный процесс не приводил к образованию стабильных воздушных пузырьков, разрушению хрупких частиц или их коагуляции. Проявление любого из этих факторов будет приводить к искажению результатов, полученных при измерении размеров частиц [4]. Кроме того, для дисперсных материалов, имеющих разную химическую природу, влияние каждого из этих факторов строго индивидуально и может быть выявлено только экспериментальным путем. В связи с этим, целью данной работы являлось изучение влияния условий диспергирования пробы на результаты измерения размеров частиц керамических порошков, полученных методом лазерной дифракции.

Объектами исследования были нанопорошки  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{SiC}$ , которые являются основным сырьем при получении технической керамики. Исследования структуры керамических порошков и определение размеров их частиц выполнены на оборудовании Нано-Центра ТПУ. Для анализа морфологии частиц исследуемых порошков использовали метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), выполненный на микроскопе JSM 7500F фирмы JEOL (Япония). Для определения размеров частиц керамических порошков использовался дифракционный анализатор размеров наночастиц SALD-7101 фирмы SHIMADZU (Япония), принцип работы которого основан на статическом рассеянии лазерного света с длиной волны  $\lambda=375$  нм. Лазерный свет, проходя через плоскопараллельную кювету с образцом, рассеивается под различными углами в зависимости от размеров отдельных частиц пробы. Дифракция от частиц одинакового размера происходит под одинаковым углом, а интенсивность рассеянного света показывает относительное количество этих частиц. Угловое распределение и соответствующие интенсивности света измеряются многоэлементным фоточувствительным детектором. Дифракционный анализатор SALD-7101 позволяет определять содержание частиц порошка, размер которых лежит в интервале от 0,01 до 300 мкм. При проведении анализа размеров частиц методом лазерной дифракции навеска исследуемого порошка помещалась в ванну смесителя с дисперсионной жидкостью и в течение 32 мин диспергировалась при помощи ультразвуковой установки с целью разделения агрегатов на самостоятельные частицы. Измерения были выполнены в проточной ячейке. В качестве диспергирующей жидкости были выбраны дистиллированная вода и изопропиловый спирт ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ ). В качестве стабилизатора суспензии использовали водный раствор цитрата натрия ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ) с массовой концентрацией 0,01%, 0,1 %, и 0,2%. Для характеристики размеров частиц исследуемых порошков использовали одномерный параметр – медианный диаметр  $D_{50}$  – это диаметр, определяющий границу, ниже которой находится 50 % частиц.

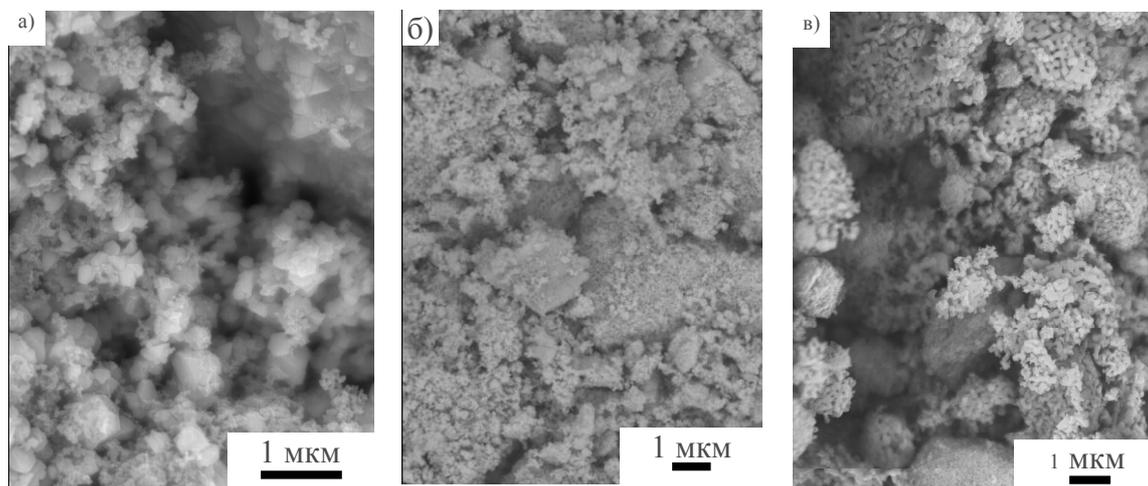


Рис. 1. Изображения исследуемых керамических порошков, полученные методом СЭМ: а) карбид кремния  $\text{SiC}$ ; б) оксид циркония  $\text{ZrO}_2$ ; в) оксид алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$

На рис. 1 представлены изображения исследуемых керамических порошков, полученные методом СЭМ. Из представленных изображений видно, что исследуемые нанопорошки содержат как отдельные наночастицы, так и их прочные агломераты произвольной формы, размеры которых могут достигать несколько

микрометров. Это связано с тем, что наночастицы обладают большим избытком поверхностной свободной энергии, который является движущей силой процесса их самопроизвольной агрегации.

Результаты определения размеров частиц керамических порошков, полученные методом лазерной дифракции представлены на рис. 2. Из представленных данных видно, что пробы исследуемых порошков при одинаковых условиях диспергирования ведут себя по-разному. Так, для суспензии карбида кремния SiC на водной основе (рис. 2а) увеличение времени диспергирования с применением ультразвуковой обработки приводит к значительному росту медианного диаметра от 3 до 13 мкм, вследствие протекания процессов коагуляции его частиц. В случае суспензий ZrO<sub>2</sub> (рис. 2б) и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 2в) на водной основе процесс коагуляции частиц не наблюдается и при увеличении времени диспергирования с применением ультразвуковой обработки происходит уменьшение медианного диаметра частиц.

Введение в суспензию керамических порошков на водной основе дисперсанта Na<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> приводит к подавлению процесса коагуляции, а ультразвуковая обработка вызывает разрушение агрегатов его частиц на более мелкие, вследствие чего наблюдается уменьшение медианного диаметра частиц исследуемых порошков. Следует отметить, что наибольшее уменьшение медианного диаметра наблюдается в водном растворе цитрата натрия с концентрацией 0,01 мас. % для SiC, 0,1 мас. % для ZrO<sub>2</sub> и 0,2 мас. % для Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

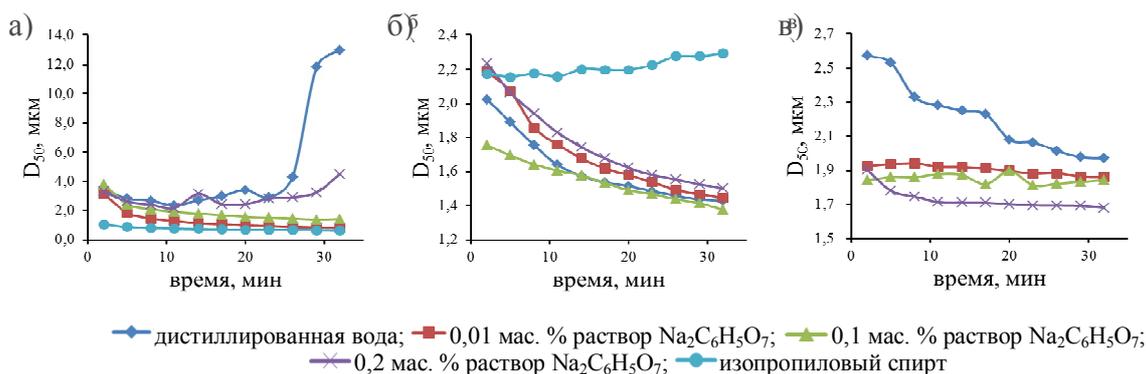


Рис. 2. Зависимость медианного диаметра керамических порошков от времени диспергирования в разных средах: а – карбид кремния SiC; б – оксид циркония ZrO<sub>2</sub>; в – оксид алюминия Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Наиболее часто в качестве дисперсантов используют органические жидкости, в частности, изопропиловый спирт C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O. При введении порошка SiC в изопропиловый спирт удалось добиться наилучшего результата, так как в данной среде величина измеряемого медианного диаметра наименьшая и с увеличением времени диспергирования практически не изменяется. Для образца ZrO<sub>2</sub> изопропиловый спирт играет роль коагулянта, под действием которого частицы порошка объединяются, и их медианный диаметр с увеличением времени диспергирования в данной среде растет. В случае добавления Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в изопропиловый спирт не удалось получить устойчивую гомогенизированную суспензию, в результате чего проведение измерений методом лазерной дифракции размеров его частиц в данной среде не представлялось возможным.

Таким образом, проведенный анализ размеров частиц керамических нанопорошков SiC, ZrO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> методом лазерной дифракции позволил установить

оптимальные условия ультразвукового диспергирования в воде и изопропиловом спирте, предотвращающие процесс их агрегации. В ходе выполненных исследований было установлено, что в случае суспензий  $ZrO_2$  и  $Al_2O_3$  на водной основе увеличение времени ультразвукового диспергирования приводило к размельчению агрегатов твердых частиц. Однако, ультразвуковое воздействие может приводить не только к диспергированию частиц, но и их коагуляции. В частности, для суспензии SiC на водной основе ультразвуковое воздействие оказывало отрицательное воздействие, так как приводило к коагуляции его частиц, в результате чего при увеличении времени диспергирования наблюдалось увеличение медианного диаметра в 4 раза. С введением стабилизатора  $Na_3C_6H_5O_7$  эффективность действия ультразвука резко возросла и медианный диаметр исследуемых порошков понижался. Кроме того, была выявлена оптимальная концентрация стабилизатора в суспензиях SiC,  $ZrO_2$  и  $Al_2O_3$ , которая составила 0,01, 0,1 и 0,2 мас. %, соответственно. Показано, что для стабилизации суспензий целесообразно использовать в качестве дисперсанта изопропиловый спирт  $C_3H_8O$  для порошка SiC, водный раствор цитрата натрия с концентрацией 0,1 мас. % для порошка  $ZrO_2$ , водный раствор цитрата натрия с концентрацией 0,2 мас. % для порошка  $Al_2O_3$ .

#### Список литературы

1. Диагностика металлических порошков / В. Я. Буланов, Л.И. Кватер, Т.В. Долгаль и др. – М.: Наука, 1983. – 287с.
2. Yang F. Comprison of several Measurment Methods of Particle Size // Physics Examination and Testing. –2005. – Vol. 23. – № 5. – P. 36-39.
3. Tai L. Comparison of distribution conditions for particle size analysis of ultrafine powders // China powder science and technology. – 2000. – Vol. 6. – № 1. – P. 23-25.
4. Tian Y. Study of the particles of nanometric  $SiO_2$ ,  $CaCO_3$  and  $Al_2O_3$  with Malvern mastersizer // China Pulp& Paper. – 2003. – Vol. 22. – № 12. –P. 33-35.

#### КАРБИД ВАНАДИЯ В FE-CR-V-MO-C ПОКРЫТИИ, СФОРМИРОВАННОМ ПЛАЗМЕННО-ПОРОШКОВОЙ НАПЛАВКОЙ

*А.С. Дегтерёв, И.В. Горелов, студент гр. 4В91, А.А. Зеленков, студент гр. 4В91  
Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,30,  
тел.(3822)-419-541  
E-mail: [Degterev@tpu.ru](mailto:Degterev@tpu.ru)*

В настоящее время стремление снизить концентрацию остродефицитных элементов (W, Mo, Co) в износостойких композиционных материалах вызывает повышенный интерес ученых к сплавам, высоколегированным ванадием. Ванадий более сильный, чем W, Mo, Cr карбидообразующий элемент, образует высокотвердые (Микротвердость  $HV_{0.05} 2900$  МПа), тугоплавкие ( $T_{\text{плавления}}=2850^{\circ}C$ ) [1] мелкодисперсные избыточные карбиды, относительно равномерно распределенные в объеме матрицы композита, и эффективно защищающие ее от изнашивания. Сплавы высоколегированные ванадием способны успешно конкурировать с высокохромистыми чугунами и быстрорежущими сталями [2]. Развитие подобных материалов в качестве присадочных при дуговой наплавке

сдерживала способность ванадия образовывать шпинели, приводящие к трудноотделимости шлаковой корки [3]. При наплавке в среде защитных газов эта проблема теряет свою значимость. Сплавы с высоким содержанием ванадия могут успешно применяться для наплавки шнеков экструдеров и термопластов, рабочих элементов прокатных станов, насосов, деталей подверженных интенсивному абразивному изнашиванию, например, элементов землеройной техники.

В работах [4, 5] было показано, что с увеличением погонной энергии (уменьшением скорости наплавки и увеличением силы тока при постоянном расходе порошка 1,9 кг/ч) наплавки в исследуемых покрытиях наблюдается рост средних диаметров частиц карбида ванадия от 1,1 до 1,9 мкм, небольшое уменьшение их объемной доли от 10...13 % до 8...9 %, и уменьшение среднего числа частиц от ~800 до ~200 на фиксируемой площади микроструктуры покрытий ( $10^4$  мкм<sup>2</sup>). Определено что с увеличением погонной энергии наплавки износостойкость покрытий исследуемой системы легирования снижается [6]. А микроструктура покрытий нанесенных током прямой полярности в 250 А со скоростью 6 м/ч при расходе 1,9 кг/ч и током в 220 А при расходе 1,45 кг/ч и скорости 4,5 м/ч содержит частицы карбида ванадия вытянутой, осколкообразной формы.

Целью настоящей работы является исследование изменений средних доли, числа, диаметра, фактора удлинения, частиц карбида ванадия, равномерности их распределения в зависимости от силы тока наплавки прямой полярности, и скорости подачи присадочного порошка.

#### **Материалы и методики исследования**

В качестве наплавочного материала в работе использовался промышленный порошок ПР-Х18ФНМ следующего химического состава (мас. %): 2,1...2,4 С, 17...19 Cr, 2...3 Ni, 7...8 V, 2...2,6 Mo, Fe – основа. Для наплавки применяли фракцию порошка размером от 125 до 200 мкм. В качестве основного материала использовали пластины из стали 20 размером 250×100×10 мм, поверхность которых предварительно шлифовалась. Покрытия наносили на серийно выпускавшейся ВНИИЭСО установке УПН-303УХЛ4 с водоохлаждаемым плазмотроном. Для более высокого уровня защиты создаваемых упрочняющих слоев от вредного влияния атмосферного воздуха на плазмотрон устанавливали устройство дополнительного обдува зоны наплавки. В качестве плазмообразующего, транспортирующего и защитного газов применяли аргон высшего сорта. Покрытия наплавляли за один проход током прямой полярностей при расстоянии от плазмотрона до изделия 10...12 мм, расходе плазмообразующего газа 1...2 л/мин, транспортирующего 10...16 л/мин, для дополнительного поддува до 10...15 л/мин, напряжении на дуге 30...39 В. Для подробного исследования изменений в подсистеме высокотвердого VC карбида Fe-Cr-V-Mo-C покрытий, в случае их наплавки током прямой полярности, в работе силу тока изменяли в диапазоне 160...260 А с шагом в 20 А, расход присадочного порошка в диапазоне 1,1...2,2 кг/ч с шагом 0,3...0,4 кг/ч, скорость назначали из ранее определенного оптимального диапазона равной 6 м/ч.

Анализ микроструктуры покрытий проводили на поперечных микрошлифах, вырезанных из зоны установившегося режима с помощью оптического микроскопа Olympus GX51, снабженного анализатором изображений SIAMS 700. Для оценки равномерности структуры по толщине формируемых покрытий, по оси покрытий, от границы сплавления к их вершине, прокалывали дорожку уколов (маркеров) алмазной пирамидой (угол при вершине 136°) при нагрузке в 0,981 Н с шагом 300

мкм. Справа и слева от каждого маркера анализировали микроструктуру. Частицы карбида ванадия, выявляемые рельефным полированием, исследовали с применением методов дифференциального интерференционного контраста и темнопольного освещения. С помощью анализатора изображений оценивали объемные доли частиц VC, их средние диаметры, их средний фактор удлинения, рассчитанный как отношение ортогональной максимальной проекции частицы к максимальной проекции частицы, и число частиц, приходящихся на единицу площади шлифа ( $10^4$  мкм<sup>2</sup>).

### Результаты и обсуждение

Анализ микроструктуры на поверхности шлифов после их полировки показал, что высокопрочный карбид VC, в зависимости от режима, может быть представлен мелкими равноосными частицами, средним размером менее 1,5 мкм, крупными оgranенными частицами, средним размером от 1,5 до 1,9 мкм, мелкими вытянутыми осколкообразными включениями, и крупными вытянутыми включениями.

При наплавке покрытий током прямой полярности величиной 220...260 А в их строении наблюдается макронеоднородность распределения частиц VC следующего характера: от границы сплавления к поверхности упрочняющего слоя доля частиц карбида ванадия увеличивается, как и среднее их число, средний диаметр уменьшается, а фактор удлинения сохраняется практически без изменений. Причем интенсивность этих изменений в указанном диапазоне токов зависит от расхода присадочного порошка и связана с проплавлением основного металла и неравномерностью распределения температуры по высоте покрытий. Так при скорости подачи 1,1...1,5 кг/ч число частиц увеличивается в 1,6...2,2 раза, доля в 1,1...1,3 раза, а средний диаметр уменьшается в 0,7...0,9 раза. При расходах же 1,9...2,2 кг/ч число частиц увеличивается в 1,1...1,6 раза, доля в 1,15 раза или слабо изменяется, средний диаметр или незначительно уменьшается или колеблется около некоторой средней величины. Фактор удлинения частиц карбида ванадия по сечению наплавленных токами 220...260 А покрытий остается относительно постоянным или несколько снижается к их поверхности. При наплавке током в 200 А со скоростью подачи порошка 1,5...1,9 кг/ч доля частиц VC, их число, средний диаметр и фактор удлинения по сечению упрочняющего слоя слабо изменяются, а с расходом 1,1 кг/ч от границы сплавления к поверхности покрытия число увеличивается в 1,7 раза, диаметр уменьшается в 0,82 раза.

Таким образом, относительно однородным распределением частиц карбида ванадия характеризуются покрытия, выполненные токами 220...260 А при расходе порошка, 1,9...2,2 кг/ч, током 200 А, при расходе 1,5...1,9 кг/ч. В покрытиях, наплавленных токами 160...180 А при минимальном расходе присадочного порошка распределение частиц VC неравномерно, однако эта неравномерность не связана с проплавлением основного металла и описана в работах [4, 5].

Для оценки влияния силы тока и скорости подачи порошка на средние по сечению наплавленного слоя диаметр и фактор удлинения частиц VC были построены графики, приведенные на рис. 1. Для уменьшения влияния разбавления структуры покрытия основным металлом, микроструктура вблизи маркеров, располагающиеся на проплавленном металле не учитывалась при определении средних значений исследуемых параметров. Увеличение скорости подачи порошка от 1,1 до 2,2 кг/ч при наплавке током в 260...220 А способствует увеличению фактора удлинения частиц от 0,64...0,68 до 0,75...0,8 соответственно (рис. 1 а).

Увеличение фактора удлинения свидетельствует о снижении степени и доли вытянутых частиц VC и росте количества равноосных включений в формируемом покрытии.

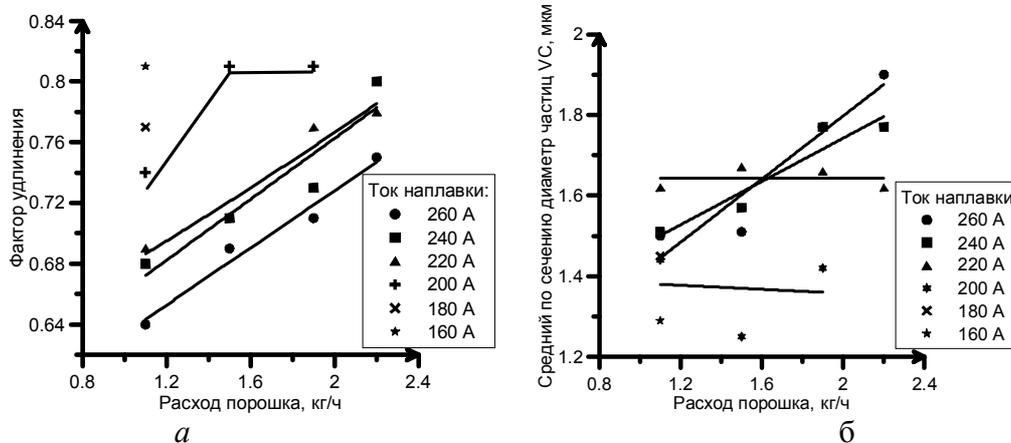


Рис. 1. Средние по сечению фактор удлинения (а) и диаметр (б) частиц VC в зависимости от скорости подачи присадочного порошка

Структура, описываемая средним фактором удлинения равным 0,78 и более, содержит, в основном, равноосные включения. При наплавке током 200 А фактор удлинения с увеличением расхода порошка до 1,5 кг/ч увеличивается от 0,74 до 0,81 и далее не меняется. При наплавке покрытий токами 180 и 160 А частицы VC в них описываются средним фактором формы 0,77 и 0,81 уже при минимальном расходе порошка.

Таким образом, с уменьшением силы тока прямой полярности и увеличением скорости подачи присадочного порошка средний фактор удлинения увеличивается от 0,64 до 0,81 по закону, близкому к линейному и затем перестает зависеть от этих параметров.

Средний диаметр частиц VC в зависимости от силы тока и скорости подачи порошка изменяется по более сложному закону. При наплавке токами 260...240 А средний по сечению диаметр частиц плавно увеличивается по мере увеличения скорости подачи порошка от  $1,5 \pm 0,1$  до  $1,90..1,77 \pm 0,20$  мкм соответственно (рис.1, б), а среднее число частиц колеблется в диапазоне от  $242 \pm 40$  до  $310 \pm 33$  или плавно уменьшается от  $347 \pm 74$  до  $267 \pm 44$ . При наплавке током 220 А средний диаметр слабо изменяется в пределах 1,62...1,67 мкм, а число частиц растет от  $274 \pm 61$  до  $388 \pm 41$ . В случае нанесения покрытия током 200 А средний диаметр частиц в нем колеблется в диапазоне значений от  $1,44 \pm 0,10$  до  $1,25 \pm 0,11$  мкм, а число частиц возрастает от  $404 \pm 98$  до  $621...522 \pm 57$ . Нанесение покрытия при 180 ...160 А и минимальном расходе порошка обеспечивает формирование покрытий, содержащих частицы карбида ванадия средним по сечению диаметром 1,45±0,11 и 1,29±0,07 мкм, в количестве 446±80 и 620±71 штук соответственно. Большое количество мелких, вытянутых частицы с фактором удлинения менее 0,7 образующихся в покрытиях, выполненных при высоких значениях силы тока (240...260 А) и малых расходах (1,1...1,5 кг/ч) можно объяснить растворением в ходе наплавки части равноосных включений VC и их выделением в виде вытянутых включений высокой твердости. Увеличение расхода порошка более 1,5 кг/ч способствует сокращению доли растворившихся и выпавших в ходе охлаждения частиц, а вводимого в ванну расплава тепла достаточно для протекания процессов коагуляции, способствующих

образованию большего количества крупных включений более равноосной формы. При наплавке током 220 А с минимальным расходом присадочного порошка в структуре упрочняющего слоя помимо вытянутых частиц малых размеров (средний диаметр 1,46...1,59 мкм), расположенных преимущественно в верхней половине покрытия встречаются и крупные (средний диаметр 1,85...2 мкм) более округлые частицы обнаруживаемые в нижней его части. Средний по всему сечению диаметр частиц, таким образом, достигает величины 1,69 мкм. Увеличение расхода порошка до 1,5 кг/ч способствует формированию упрочняющего слоя в котором вблизи границы сплавления процессы роста частиц менее интенсивны чем в предыдущем случае (средний диаметр 1,72..1,82 мкм), а в верхнем объеме покрытия число вытянутых мелких включений сокращается, а крупных равноосных растёт (средний диаметр 1,58...1,76 мкм). При этом средний по сечению диаметр частиц сохраняется на том же уровне что и при расходе порошка 1,1 кг/ч. Дальнейшее увеличение вводимого в ванну расплава присадочного порошка приводит к формированию структуры покрытия, содержащего в большинстве своем равноосные включения VC размерами тем меньшими, чем больше скорость подачи порошка. Снижение тока до 160 А способствует увеличению числа и уменьшению среднего диаметра исключительно равноосных включений VC из-за уменьшения времени нахождения расплава при высоких температурах.

#### **Выводы:**

1) Относительно однородным распределением частиц карбида ванадия по высоте характеризуются покрытия, выполненные токами 220...260 А при скорости подачи присадочного порошка 1,9...2,2 кг/ч, током 200 А, при расходе 1,5...1,9 кг/ч.

2) Изменение силы тока прямой полярности в диапазоне 160...260 А, скорости подачи присадочного порошка от 1,1 до 2,2 кг/ч способствует изменению средних по сечению объемной доли частиц VC от  $6,8 \pm 0,4$  до  $10,8 \pm 0,7$  %, диаметра от  $1,25 \pm 0,07$  до  $1,9 \pm 0,2$  мкм, числа от  $240 \pm 38$  до  $621 \pm 60$ .

3) Уменьшение силы тока прямой полярности и увеличение скорости подачи присадочного порошка способствует увеличению среднего фактора удлинения от 0,64 до 0,81 по закону, близкому к линейному, после чего он перестает зависеть от этих параметров.

#### **Список литературы:**

1) Соколов Г.Н. Наплавка износостойких сплавов на пресовые штампы и инструмент для горячего деформирования сталей. – Волгоград: Политехник, 2005. – 284 с.

2) Ying Ping Ji , Su Jun Wu, Liu Jie Xu , Yan Li , Shi Zhong Wei. Effect of carbon contents on dry sliding wear behavior of high vanadium high speed steel // Wear. – 2012. – V. 294–295. – P. 239–245.

3) Переpletчиков Е.Ф., Рябцев А.И. Плазменно-порошковая наплавка режущего инструмента // Сварочное производство. – 2008. – № 11. – С. 28–31.

4) Дегтерев А.С., Советченко Б.Ф., Трущенко Е.А., Гнусов С.Ф. Влияние технологических параметров плазменной порошковой наплавки на формируемую структуру покрытий системы Fe-Cr-V-Mo-C // Сварка и диагностика. – 2011. – № 4. – С. 13–20.

5) Дегтерев А.С., Гнусов С.Ф. Влияние технологических параметров плазменной порошковой наплавки током прямой полярности на формируемую структуру Fe-Cr-V-Mo-C покрытий // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 320. – № 2. – С. 87–94.

6) Дегтерёв А.С., Кирилкин М.С., Исакин И.А., Гнусов С.Ф. Износ покрытий на основе системы Fe-Cr-V-Mo-C // Вестник науки Сибири. – 2012. – № 4 (5). – С. 118–123.

## **НОВЫЕ ЭПОКСИДНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПРОВОДЯЩИМ ПОЛИМЕРОМ**

*Д.И. Донская, студентка гр. ХТЛ-54, В.Г. Курбатов, к.х.н., м.н.с.  
Ярославский государственный технический университет,  
150023, г.Ярославль, Московский пр.,88, тел. (4852)-441-439  
E-mail: [kurbatovvg@list.ru](mailto:kurbatovvg@list.ru)*

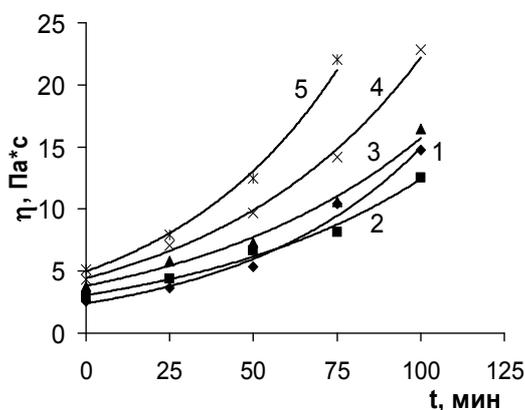
Известно, что полимерные композиционные материалы на основе эпоксидных олигомеров обладают высоким уровнем физико-химических и физико-механических свойств [1]. На практике эпоксидные полимеры всегда модифицируют для улучшения технологических свойств, а также для снижения стоимости. Однако главная цель модификации состоит в их усилении [2]. Также на основе эпоксидных олигомеров получают покрытия с высоким уровнем защитных свойств [3]. Для повышения противокоррозионных свойств в них дополнительно вводят противокоррозионные пигменты и наполнители [4], которые, как правило, экологически опасны, имеют высокую стоимость и требуют высокой степени наполнения. Актуальной задачей является поиск новых путей усиления противокоррозионных и физико-механических свойств полимерных композиционных материалов на основе эпоксидных олигомеров. Модификация проводящими полимерами, например полианилином (ПАНи) является одним из способов повышения эксплуатационных свойств эпоксидных материалов.

В работе использовали диановый эпоксидный олигомер (ЭО) с эпоксидным эквивалентом 205 г/экв. Отвердителем служил алифатический аминный отвердитель (АО) с Н-эквивалентом 29 г/экв. В готовой к применению композиции соотношение ЭО : АО было эквимолекулярным, рассчитанным по эпоксидному эквиваленту олигомера и Н-эквиваленту отвердителя. Влияние модифицирующей добавки ПАНи на степень отверждения эпоксидной смолы оценивали методом гель-золь анализа [5]. Для оценки физико-механических свойств покрытий при эксплуатации определяли упруго-деформационные свойства материала методом одноосного сжатия, температуры стеклования (T<sub>g</sub>) определяли термомеханическим методом [6].

Введение ПАНи с молекулярной массой на несколько порядков выше, чем у других компонентов эпоксидных композиций, будет оказывать влияние на процесс их структурирования, а следовательно, на реологические свойства, определяющие как процесс нанесения композиций на поверхность, так и свойства сформированного полимерного слоя. В связи с этим представлялось необходимым изучить реологические свойства данных композиций с различным содержанием ПАНи. Для этого был приготовлен ряд модифицированных аминных отвердителей с различным содержанием ПАНи.

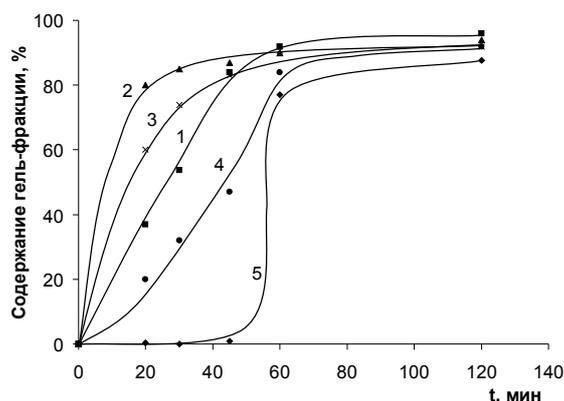
На рис. 1 представлены зависимости динамической вязкости от времени выдержки эпоксидной композиции. Установлено, что введение ПАНи в эпоксидные

композиции, приводит к более быстрому нарастанию вязкости относительно композиции, не содержащей ПАНИ. Это связано с введением в композицию высокомолекулярной добавки ПАНИ.



Содержание полианилина в композиции, % масс.:  
1 – 0; 2 – 0,19; 3 – 0,38; 4 – 0,57; 5 – 0,76  
Рис. 1. Нарастание вязкости эпоксидных композиций с различным содержанием полианилина (скорость 0,1 с<sup>-1</sup>).

Результаты гель-золь анализа материала покрытий представлены на рис. 2, из которого следует, что введение ПАНИ (до 0,38% масс.) в эпоксидную композицию ускоряет процесс отверждения. Это вероятно связано с каталитическим действием ПАНИ в реакции отверждения эпоксидного олигомера. Однако превышение этой концентрации приводит к существенному замедлению нарастания количества гель-фракции в эпоксидных покрытиях, что, вероятно, связано с наличием предела совместимости ПАНИ в системе ЭО–сшивающий агент– ПАНИ.



Содержание ПАНИ в композиции, % масс.:  
1 – 0; 2 – 0,19; 3 – 0,38; 4 – 0,57; 5 – 0,76.

Рис. 2. Изменение содержания гель-фракции в эпоксидных композициях во времени.

Действительно, в результате микроскопических исследований отвержденных эпоксидных покрытий с различным содержанием ПАНИ (рис. 3) установлено, что покрытия однородны до концентрации ПАНИ 0,38% масс. Дальнейшее увеличение содержания ПАНИ приводит к появлению в отвержденных покрытиях неоднородностей в виде его частиц.

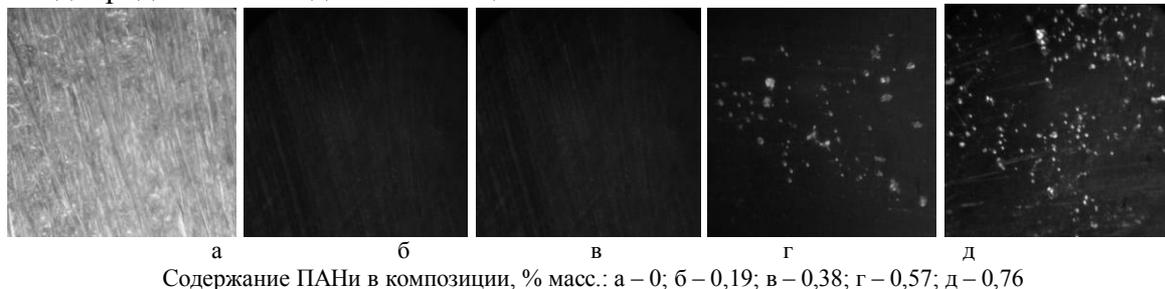


Рис. 3. Микрофотографии эпоксидных покрытий с различным содержанием ПАНИ.

Исследование упруго-деформационных свойств показало, что введение в сформированный эпоксидный полимерный материал ПАНИ приводит к росту модуля упругости, появлению обширной области пластической деформации и существенному (приблизительно в 2 раза) увеличению предела прочности (таблица 1). Данная тенденция наблюдается при увеличении содержания ПАНИ в образце до 0,38 %. Затем, при дальнейшем росте содержания ПАНИ, упруго-деформационные свойства резко ухудшаются. Это связано с появлением дефектов в образцах (рисунки 2г, д).

Таблица 1.

*Упруго-деформационные свойства эпоксидных материалов с различным содержанием ПАНИ.*

Содержание ПАНИ в композиции, % масс.	$E_1$ , МПа	$\sigma_{ВЭ}$ , МПа	$\sigma_{П}$ , МПа	$T_g$
0	2600	79	82	50
0,19	2900	66	154	56
0,38	3200	64	159	55
0,57	1900	91	102	55
0,76	1900	79	117	56

Для всех эпоксидных полимерных материалов  $T_g$  повышается при введении даже незначительного количества ПАНИ (~0,2% масс.) (таблица 1). Повышение  $T_g$  эпоксидных полимерных покрытий, модифицированных полианилином, вероятно, связано с увеличением густоты физической сетки за счет возникновения дополнительных водородных связей.

По результатам, полученным после обработки поляризационных кривых стали, покрытой эпоксидными покрытиями с различным содержанием ПАНИ, были найдены токи коррозии. Зависимости тока коррозии от времени выдержки в коррозионно-активных средах представлены на рис. 4.

Видно, что с увеличением времени экспозиции ток коррозии в немодифицированном покрытии возрастает гораздо быстрее, чем в покрытиях содержащих ПАНИ (рис. 4а). Это связано со способностью ПАНИ катализировать окисление металла, приводя к образованию защитного слоя. Наилучшей противокоррозионной защитой покрытия обладают при содержании ПАНИ до 0,38% масс., за исключением потенциодинамических испытаний в 3%-ом растворе  $H_2SO_4$  (рис. 4б). Также, покрытия модифицированные ПАНИ меньше подвержены отслаиванию и образованию вздутий, чем немодифицированные (для которых это наблюдается на 15 сутки экспозиции).

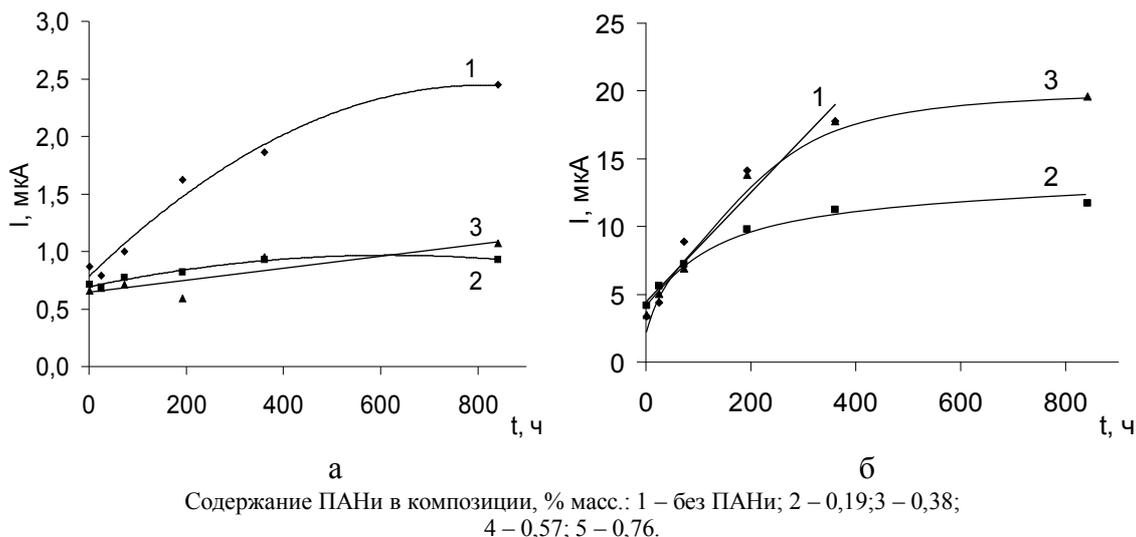


Рис. 4. Зависимость тока коррозии от времени экспозиции для эпоксидных полимерных покрытий в: (а) 3%-ый раствор NaCl и (б) 3%-ый раствор H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

На рис. 5 представлены спектры электрохимического импеданса эпоксидных покрытий при испытаниях в 3%-ом растворе NaCl. Видно, что значение импеданса эпоксидного покрытия, не содержащего ПАНИ, снижается практически до нуля, на 25-е сутки экспозиции (рис. 5а). В то же время покрытия, содержащие ПАНИ, обладает на три порядка более высоким значением импеданса (рис. 5б). Это, вероятно, связано с уменьшением проницаемости эпоксидного покрытия, содержащего ПАНИ. Помимо этого, гидрофобность ПАНИ осложняет проникновение электролита в объем пленки, что также приводит к увеличению значения импеданса.

На рис. 6 представлены спектры электрохимического импеданса эпоксидных покрытий при испытании в 3%-ом растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Видно, что ПАНИ обладает противокоррозионными свойствами и при испытаниях в кислой среде, позволяя повысить защитные свойства покрытий, хотя в целом уровень импеданса покрытий низкий. Также как ранее было обнаружено при потенциодинамических испытаниях, потеря адгезии, а следовательно, и отслаивание немодифицированных покрытий происходит почти вдвое быстрее.

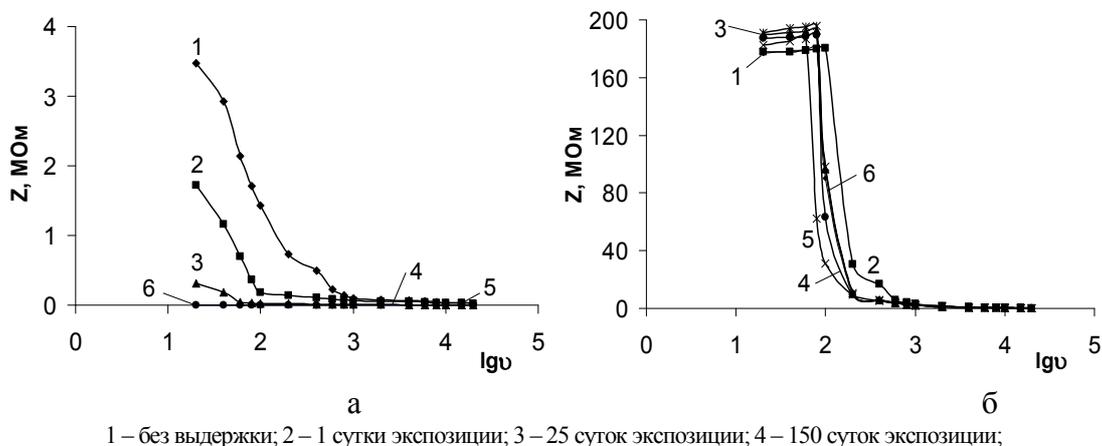


Рис. 5. Изменение спектров электрохимического импеданса эпоксидных покрытий с различным содержанием ПАНИ в 3%-ом растворе NaCl во времени: а) без ПАНИ; б) 0,38% масс.

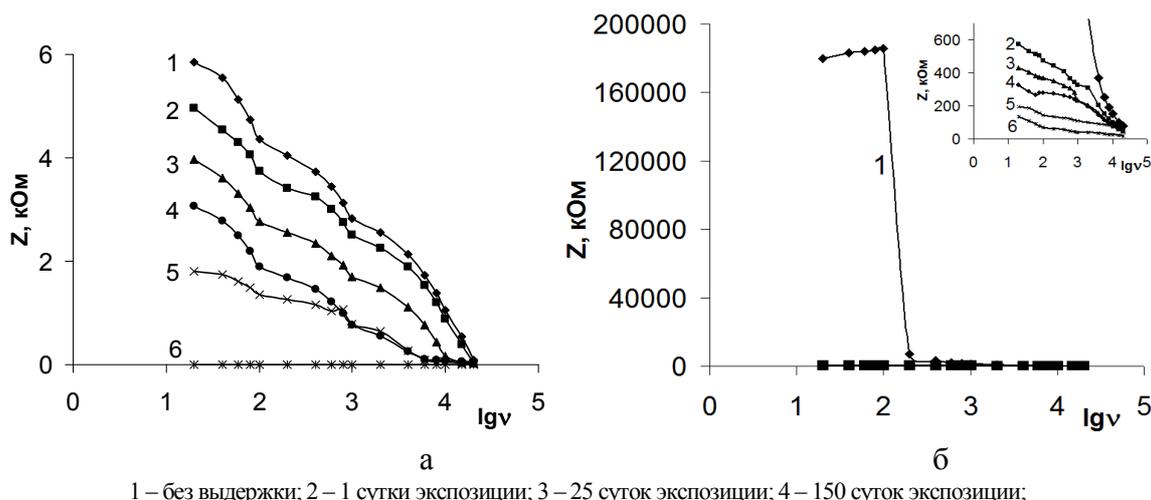


Рис. 6. Изменение спектров электрохимического импеданса эпоксидных покрытий с различным содержанием ПАНИ в 3%-ом растворе  $H_2SO_4$  во времени: а) без ПАНИ; б) 0,38% масс.

Показано, что введение ПАНИ позволяет повысить примерно в 2 раза упруго-деформационные свойства эпоксидного полимерного материала. Установлено, что модифицированные ПАНИ покрытия позволяют снизить ток коррозии в 2-3 раза, а также повысить импеданс на несколько порядков.

#### Список литературы

1. Чернин И. З., Смехов Ф. М., Жердев Ю. В. Эпоксидные полимеры и композиции. – М.: Химия, 1982. – 232 с.
2. Хозин В. Г. Усиление эпоксидных полимеров. – Казань: Изд-во ПИК «Дом печати», 2004. – 446 с.
3. Яковлев А. Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий. – СПб.: Химиздат, 2008. – 448 с.
4. Ермилов П. И., Индейкин Е. А., Толмачев И. А. Пигменты и пигментированные лакокрасочные материалы. – Л.: Химия, 1987. – 200 с.
5. Карякина М. И. Испытание лакокрасочных материалов и покрытий. – М.: Химия, 1998. – 272 с.
6. Аверко-Антонович И. Ю., Бикмуллин Р. Т. Методы исследования структуры и свойств полимеров. – Казань, 2002. – 604 с.

#### ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКОВ

*Е.А. Дрофа студент.  
Томский политехнический университет,  
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30,  
тел. +7-906-949-51-11  
E-mail: [wvladw@mail.ru](mailto:wvladw@mail.ru)*

Практически все известные в порошковой технологии методы: прессование и спекание, различные варианты горячего прессования, горячее экструдирование и т.д. – применимы и к ультрадисперсным порошкам. В установках типа

изображенной на Рисунок 1, несмотря на использование довольно высоких давлений прессования (до 2-5 ГПа) даже в вакуумных условиях и при небольшой высоте образцов (до 1мм), удается получить образцы пористостью не менее 10-15%. Для ультрадисперсных порошков характерна низкая уплотняемость при прессовании в силу значительного влияния характеристик трения между частицами. В технологии прессования нанопорошков при комнатных температурах эффективно применение ультразвуковых колебаний, которые уменьшают упругое последствие после снятия нагрузки при прессовании и несколько повышают относительную плотность спрессованных изделий, расширяя возможности их изготовления в виде втулок и других форм.

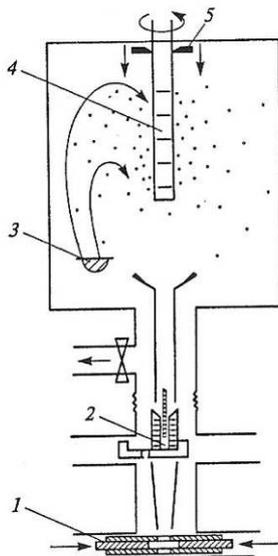


Рисунок 1. Схема установки Глейтера: 1 - узел компактирования при высоком давлении; 2 - узел предварительного прессования; 3 - испаритель; 4 - вращающийся коллектор, охлаждаемый жидким азотом; 5 - скребок

Для устранения остаточной пористости необходима термическая обработка спрессованных образцов – спекание. Однако применительно к изготовлению наноматериалов обычные режимы спекания порошковых объектов не позволяют сохранить исходную наноструктуру. Процессы роста зерен (рекристаллизация) и уплотнения при спекании (усадка), являясь диффузионно-контролируемыми, идут параллельно, накладываясь друг на друга, и совместить высокую скорость уплотнения с предотвращением рекристаллизации нелегко.

Таким образом, использование высокоэнергетических методов консолидации, предполагающих применение высоких статических и динамических давлений и умеренных температур, позволяет в известной степени задержать рост зерен.

Обычные режимы прессования и спекания ультрадисперсных порошков могут использоваться для получения наноструктурных пористых полуфабрикатов, подвергаемых затем для полной консолидации операциям обработки давлением. Так, медные порошки, полученные конденсационным методом, с размером частиц ~35 нм с оксидной ( $\text{Cu}_2\text{O}_3$ ) пленкой толщиной 3,5 нм после прессования при давлении 400 МПа и неизотермического спекания в водороде до 230 °С (скорость нагрева 0,5 °С/мин) приобретали относительную плотность 90% с размером зерна 50

нм. Последующая гидростатическая экструзия приводила к получению беспористых макрообразцов, обладающих высокой прочностью и пластичностью (предел текучести при сжатии 605 МПа, относительное удлинение 18 %).

Задержать рост зерен при обычном спекании можно, используя специальные неизотермические режимы нагрева. В этом случае удается за счет конкуренции механизмов усадки и роста зерен оптимизировать процессы уплотнения, исключив в значительной степени рекристаллизационные явления. Электроразрядное спекание, осуществляемое пропусканием тока через спекаемый образец, и горячая обработка давлением порошковых объектов (например,ковка или экструзия) могут также способствовать торможению рекристаллизации и использоваться для получения наноматериалов. Спекание керамических наноматериалов в условиях микроволнового нагрева, приводящего к равномерному распределению температуры по сечению образцов, также способствует сохранению наноструктуры. Однако размер кристаллитов в перечисленных вариантах консолидации обычно на уровне верхнего предела размера зерен наноструктуры, т.е. обычно не ниже 50—100 нм.

#### Список литературы

1. Ультразвуковое прессование керамических ультрадисперсных порошков/ Хасанов О.Л. Известия вузов. Физика. – 2000. №5., С. 121-127.
2. Fabrication of bulk nanostructured materials from metallic nanopowders: structure and mechanical behaviour/ Champion Y., Guerin-Mailly S., Bonnetien J.-L. Scripta Materialia. – 2001. V.44. N8/9., P. 1609-1613.
3. Фізико-хімічна кінетика в наноструктурних системах/ Скороход В.В., Уварова И.В., Рагуля А.В. – Київ: Академперіодіка, 2001. – 180 с.
4. В. П. Филоненко, Л. Г. Хвостанцев, Р. Х. Баграмов, Л. И. Трусков, В. И. Новиков, Порошковая металлургия, 4, 16 (1992).
5. Г. Ш. Болтачев, Н. Б. Волков, С. В. Добров, В. В. Иванов, А. А. Ноздрин, С. Н. Паранин, ЖТФ, 77, вып. 10, 58 (2007).
6. Г. Ш. Болтачев, Н. Б. Волков, Письма в ЖТФ, 36, вып. 17, 96 (2010)

#### ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКА КАРБИДА ХРОМА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГРАНУЛИРОВАННОГО НАНОВОЛОКНИСТОГО УГЛЕРОДА

*Ю.Л. Крутский, к.т.н., доц., К.Д. Дюкова, аспирант  
Новосибирский государственный технический университет,  
630073, г. Новосибирск, пр. К.Маркса, 20  
E-mail: dyukova\_kx701@mail.ru*

Тугоплавкие материалы, такие как карбиды, вследствие ряда уникальных свойств находят широкое применение в различных областях современной промышленности. Карбиды переходных металлов обладают высокими значениями температур плавления и твердости, высокой химической стойкостью [1].

Карбид хрома состава  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  широко применяется в промышленности благодаря комплексу свойств, таких как высокая твердость, прочность, хорошая коррозионная и износостойкость. Из сплава карбида хрома с никелем изготавливают детали пресс-форм и аппаратов химической промышленности. Карбид хрома

применяется как материал для изготовления специальных инструментов с высокой химической стойкостью, в износостойких покрытиях, противостоящих интенсивному абразивному износу, в том числе и при повышенных температурах (до 800 °С). Благодаря высокой стойкости по отношению к различным химическим реагентам и стойкости к окислению, карбид хрома используют для изготовления фильтров, деталей насосов, сопел для подачи агрессивных жидкостей и газов [2].

Способы получения карбида хрома отличаются используемым сырьем, аппаратурным оформлением и консистенцией получаемых продуктов (порошки, покрытия). Анализ литературных данных показывает, что для получения высшего карбида хрома состава Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> в порошкообразном состоянии наиболее перспективен относительно несложный карботермический метод с применением высокодисперсной шихты.



В качестве исходных реагентов применялись порошкообразный оксид хрома (III) и гранулированный нановолокнистый углерод. Процесс проводился в печи Таммана при температуре 1500 °С и времени выдержки 4 часа. Температура процесса устанавливалась ниже температуры плавления карбида хрома для того, чтобы получаемый продукт был в порошкообразном состоянии.

Перед проведением процесса исходные реагенты совместно обрабатывались в шаровой центробежно-планетарной мельнице АГО-2С при ускорении 20g и различных продолжительностях (2, 5, 7,5, 10 и 12,5 минут). Полученные образцы исследовались методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии и рентгеноспектральной флуоресцентной спектроскопии. Рентгенофазовый анализ был выполнен на приборе ДРОН-3 с CuK $\alpha$  излучением (длина волны  $\lambda=1,54 \text{ \AA}$ ). Сканирующая электронная микроскопия была выполнена на приборе EVO50 XVP с приставкой для энергодисперсионного микроанализа X-Act. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ был выполнен на анализаторе ARL с Rh-анодом рентгеновской трубки.

Полученные образцы представляли собой порошки серого цвета. Для предварительного установления полноты прохождения реакции были рассчитаны убыли массы образцов. Результаты расчетов приведены в таблице 1. По результатам убыли массы можно сделать вывод, что реакция прошла практически полностью.

Таблица 1.

*Убыль массы образцов в процессе синтеза.*

Продолжительность обработки в шаровой мельнице, мин	Убыль массы, %	Теоретическая убыль массы, %
2	40,0	41,2
5	40,1	41,2
7,5	40,4	
10	39,8	
12,5	39,6	

По результатам рентгенофазового анализа установлено, что в образцах помимо высшего карбида хрома состава Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> присутствует карбид хрома Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> и непрореагировавший углерод. С увеличением продолжительности обработки шихты

в центробежно-планетарной мельнице пики на дифрактограммах (рис. 1) становятся более узкими и интенсивными, что свидетельствует о более полном прохождении реакции.

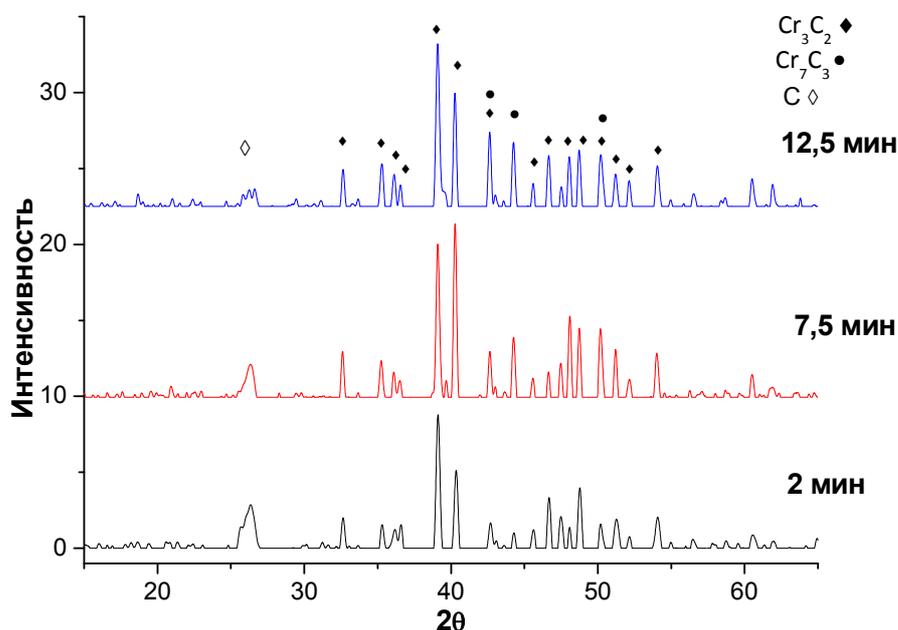


Рис. 1. Дифрактограммы образцов.

По результатам сканирующей электронной микроскопии установлено, что частицы полученного порошка имеют размеры порядка 15–40 мкм; частицы образуют агломераты. Размеры агломератов варьируются в зависимости от продолжительности обработки. Зависимость размеров агломератов от времени обработки шихты в центробежно-планетарной мельнице приведены в таблице 2.

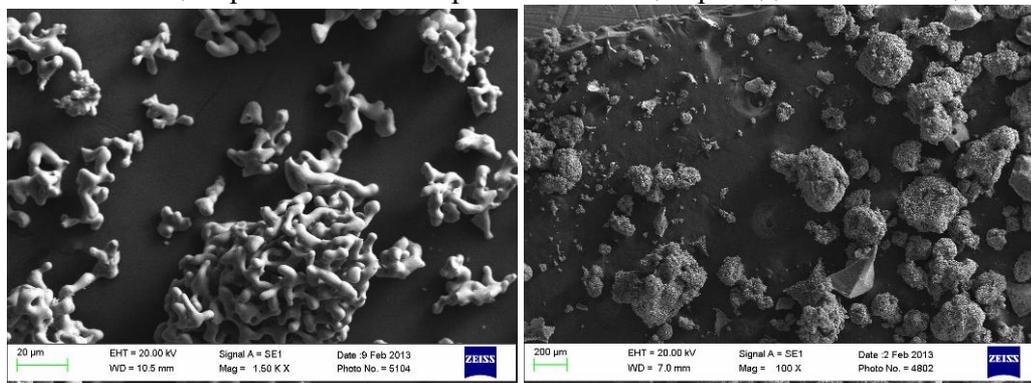


Рис. 2. Снимки СЭМ образцов.

Таблица 2.

*Зависимость размеров агломератов от времени обработки шихты в центробежно-планетарной мельнице.*

Продолжительность обработки, мин	Средний размер агломератов, мкм
2	150–300
7,5	100–450
12,5	50–300

В соответствии с полученными данными, можно сделать вывод, что увеличение продолжительности обработки шихты в центробежно-планетарной мельнице приводит к уменьшению размеров агломератов.

По данным энергодисперсионного анализа крупные агломераты представляют собой образования, внешняя оболочка которых состоит из спечённых частиц карбида хрома, а внутренняя часть из углерода. Можно предположить, что образование частиц карбида хрома проходило за счет диффузии хрома в углеродные частицы, то есть размер агломератов лимитировался исходными размерами частиц углерода. По результатам элементного анализа установлено, что содержание хрома в образцах находится на уровне 53 %, элементов легче фтора – 46 %, остальных примесей – менее 1 %. Данный анализ также подтвердил, что реакция прошла не полностью.

Показано, что в результате синтеза были получены порошки карбида хрома с размером частиц 15–40 мкм. Частицы преимущественно образуют крупные агломераты, внешняя оболочка которых состоит из спекшихся частиц карбида хрома, а внутренняя часть из углерода. Увеличение продолжительности обработки шихты в центробежно-планетарной мельнице приводит к уменьшению размеров агломератов, за счет более сильного измельчения углеродного материала и более хорошего контакта реагирующих фаз. Было установлено, что с увеличением времени механической обработки исходной шихты увеличивается полнота прохождения реакции. Однако даже после 12,5 минут обработки углеродный материал был измельчен недостаточно хорошо, что привело к неполному протеканию реакции.

Подбор параметров механического активирования шихты для синтеза карбида хрома, позволит получать высокодисперсные порошки данного материала, что может значительно расширить спектр их применения.

#### **Список литературы**

1. Косолапова Т. Я., Карбиды. – М.: Металлургия, 1968. – 300 с.
2. Алексеев А.Г., Бовкун Г.А., Болгар А.С., Свойства, получение и применение тугоплавких соединений/ под ред. Косолаповой Т.Я. — М.: Металлургия, 1986. — 928 с.

### **НАНОЧАСТИЦЫ В ВКВС НА ОСНОВЕ БОКСИТА**

*Дякин П.В., м.н.с.*

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (ТУ)*

*1999026 Санкт-Петербург Московский пр., 26, тел +7-952-351-77-99*

*E-mail: [ceramika-1@mail.ru](mailto:ceramika-1@mail.ru)*

В работах [1, 2] показано эффективность наночастиц в минеральных вяжущих – высококонцентрированных керамических вяжущих суспензиях (ВКВС) на основе обожженного боксита. ВКВС представляют собой минеральные дисперсии, получаемые преимущественно мокрым измельчением природных или техногенных кремнеземистых, алюмосиликатных или других материалов, в условиях высокой концентрации твердой фазы, повышенной температуры и предельного разжижения. Эти условия способствуют «наработке» в системе

определенного количества наночастиц и обеспечивают механическую активацию частиц основной твердой фазы. Актуальной задачей является исследование структуры химико-минерального состава дисперсной фазы ВКВС боксита.

В данной работе изучен дисперсный состав ВКВС боксита. Параметры, исследуемой ВКВС: плотность  $\rho = 2,72 \text{ г/см}^3$ ,  $W = 11.4\%$ , остаток на сетке  $0,063 \text{ мм} - 1,9 \%$ , медианный размер частиц –  $5,6 \text{ мкм}$ , вязкость (условная),  $n - 12^\circ\text{E}$ ,  $\text{pH} = 8,5$ . С целью более детального изучения зернового состава ВКВС боксита производили предварительное разделение частиц по размерам. Методика разделения частиц по фракциям была следующей. ВКВС (100 мл) разбавляли дистиллированной водой более чем в 10 раз и помещали в мерный цилиндр. Далее фиксировали разделение частиц по размерам (метод седиментационного разделения частиц суспензий по фракциям). Частицы под действием гравитационных сил распределяются в объеме цилиндра согласно их удельного веса и размеров. Длительная выдержка в состоянии покоя, разбавленной ВКВС, приводит к разделению дисперсионной среды по плотности и появлению границ между слоями. За время (120 суток) нахождения в состоянии покоя в цилиндре образовалось пять участков, отличающихся плотностью. Для проведения исследований объем каждого слоя извлекался специальным отборником. Определение размера частиц дисперсионной среды суспензий каждого слоя осуществлялось на лазерном анализаторе HORIBA LA-950, (Япония) с диапазоном измерений  $10 \text{ нм} - 3000 \text{ мкм}$ , максимальная погрешность составляет  $0,6 \%$ . На рис 1 представлено интегральное распределение зернового состава частиц всех уровней. Самый нижний слой 1 представлял собой осадок плотностью  $2,70 \text{ г/см}^3$  с медианным диаметром частиц  $D_{\text{med}} = 7,7 \text{ мкм}$ , далее фиксировалась прослойка (1а) - суспензия плотностью  $1,22 \text{ г/см}^3$ ,  $D_{\text{med}} = 0,226 \text{ мкм}$  выше лежащие слои (2 и 3) представляли собой суспензии с показателем значения плотностей  $1,007$  и  $1,004 \text{ г/см}^3$  и  $D_{\text{med}} = 0,091$  и  $0,067 \text{ мкм}$  соответственно. Верхний - 4 -ый слой (уровень) представлял собой опалесцирующий коллоидный раствор плотностью  $1,002 \text{ г/см}^3$ ,  $D_{\text{med}} = 0,067 \text{ мкм}$  (интегральное распределение частиц по размерам слоев 1а, 2, 3, 4 представлено на рисунке 1, в). Далее пробы (за исключением слоя 1) низкоконцентрированных суспензий переливались в термостойкие стеклянные стаканы и помещались в сушильный шкаф, где выдерживались 36 часов при температуре –  $120 - 140^\circ\text{C}$ . В процессе нагрева происходило испарение влаги, растворы становились более концентрированными и далее проходили процессы поликонденсации, фиксировалось образование пленок, которые при незначительном механическом воздействии разрушались на отдельные частицы различных форм, в том числе и в виде вытянутых нитей и усов.

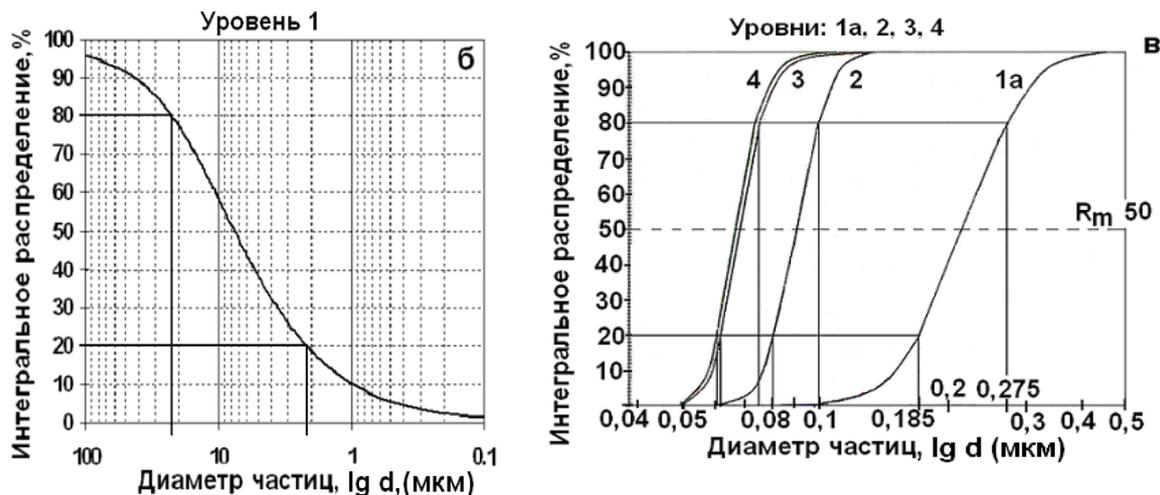


Рис. 1. интегральное распределение частиц, выделенных слоев (уровней).

Для исходного состава ВКВС и выделенных слоев проанализировано изменение химического состава основных оксидов, составляющих бокситы  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$ . Содержание  $Al_2O_3$  в частицах, выделенных из слоев 1, 1a и 2 уменьшается соответственно по высоте столба цилиндра. Если в исходном составе ВКВС боксита с добавкой 10 % кварцевого стекла содержание  $Al_2O_3$  составляет ~ 85 %, то в слоях (1, 1a, и 2) составляет 66,0; 29,4 и 18,7 % соответственно. В частицах, выделенных из самых верхних слоев (3 и 4) содержания  $Al_2O_3$  составляет 18,2 и 18,0 % соответственно. Изменение содержания  $SiO_2$  находится в обратном порядке, т.е. с повышением по высоте столба цилиндра, содержание  $SiO_2$  увеличивается, так, если в исходном составе количество  $SiO_2$  составляет ~12 %, то уже в первом слое – 28,8%, в слое 1a – 59,3%, во втором слое – 74,8% и далее в слоях 3 и 4 показания значений содержания  $SiO_2$  сопоставимы со вторым слоем.

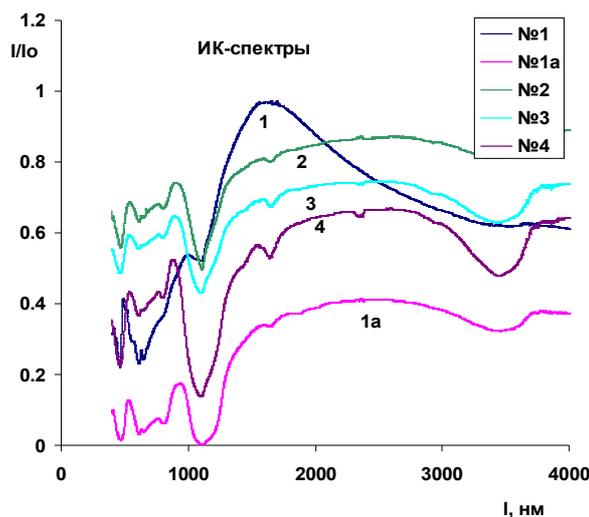


Рис. 2. ИК спектры выделенных слоев.

Вещественный состав изучался рентгенофазовым анализом и методом ИК спектроскопии. На рисунке 2 представлены ИК спектры пяти слоев. Наличие аморфного кварца определяется линией поглощения 1100 нм, кристаллического кварца линией поглощения 800 нм, гидратные группы ОН отражены поглощением в диапазоне 3400-3600 нм. Линии поглощения 450 и 650 нм соответствуют высокотемпературной модификации  $Al_2O_3$ , Муллит фиксируется поглощением в области 550 нм.

Исследование структуры полученных частиц каждого слоя осуществляли методом АСМ (рис 3) с использованием сканирующего зондового микроскопа Solver P47 (НТМ-ДТ, Россия) и растровой электронной микроскопией (РЭМ) на микроскопе JSM-35CF (JEOL, Япония) при ускоряющем напряжении 25 кВ и токе зонда 0,6 нА (рис.4). Для формирования электронного изображения использовались сигналы вторичных и отраженных электронов, позволяющие получать соответственно морфологический и композиционный контраст соответствующего участка изображения (т.е. от элементного или фазового состава образца).

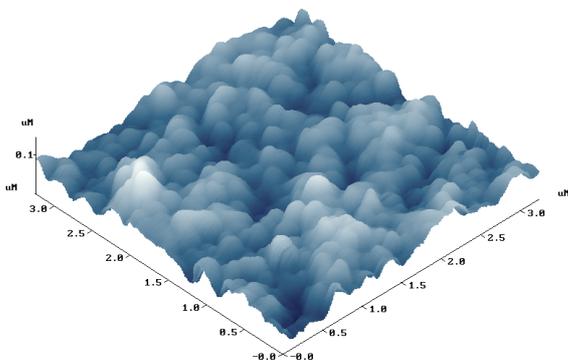


Рис. 3 - АСМ снимок слоя № 4

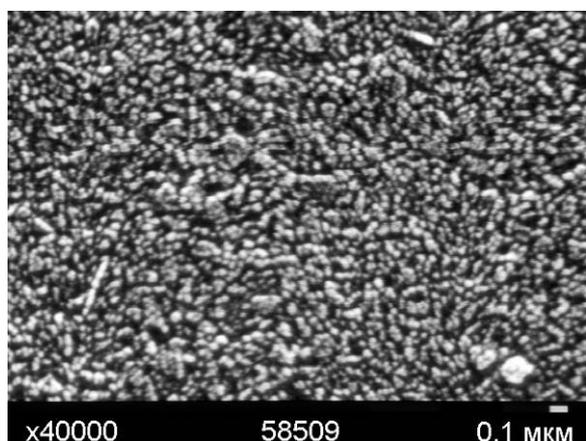


Рис. 4 – электронный снимок слоя № 4 x40000

Из рис 4 представлен участок, состоящий из равномерно распределенных наночастиц.

Выводы:

Изучен зерновой состав ВКВС, установлено влияние высокодисперсной составляющей на реологические свойства - способствует понижению вязкости, что отражается на физико-механических свойствах образцов – открытая пористость отливок понижается с 22 до 15- 17%. Прочность при сжатии образцов кубиков с размером ребра 30 мм после обжига при температурах 800 – 900 °С составляет 40 - 50 МПа.

#### Список литературы

1. Пивинский Ю.Е., Дякин П.В., Пивинский Я.Ю., Вихман С.В. Наночастицы и их эффективность в технологии ВКВС и керамобетонов //Новые огнеупоры-2003.-№10-с. - 43-48.

2. Пивинский Ю.Е., Дякин П.В., Об эффективности добавок высокодисперсного кремнезема в технологии высокоглиноземистых и корундовых керамобетонов. Часть 1 //Новые огнеупоры – 2009. - №1.

## **ЖАРОСТОЙКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СИСТЕМ NI - (TI, ZR) – В**

*Дякина А.П., аспирант*

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (ТУ)*

*199026 Санкт-Петербург, Московский пр 26, тел. +7-952-351-77-99*

*E-mail [ceramika-1@mail.ru](mailto:ceramika-1@mail.ru)*

Целью работы является разработка нового класса композиционных материалов типа “кермет”, в которой цементирующей матрицей являются не металлы, а рационально выбранные интерметаллиды. Для заданных условий эксплуатации – 700 – 1100 °С в воздушной среде тугоплавкие бориды  $Me^dB_2$  характеризуются приемлемой жаростойкостью (окалиностойкостью) в сравнении с такими упрочняющими фазами как тугоплавкие карбиды и нитриды переходных металлов. Исходя из этого, при создании керметов с интерметаллидной компонентой особый интерес представляют системы, в которых  $Me^dB_2$  сосуществует с большой группой интерметаллидов: система Ni- $Me^d$  –В (разрезы  $Me^dB_2$ - интерметаллиды). Важным моментом является получение композиций по указанным разрезам, используя методы порошковой (керамической) технологии взамен плавления, т.е. спекание рационально подобранных по составу, дисперсности интерметаллидной упрочняющей тугоплавкой фазы.

С помощью компьютерных программ был произведен термодинамический расчет диаграмм состояния в тройных системах Ni-Ti-B и Ni-Zr-B. На основании произведенных расчетов были выбраны составы керметов на основе  $ZrB_2$ ,  $TiB_2$ , а в качестве интерметаллидной матрицы на первом этапе работы использованы соединения в системах Ni-Ti и Ni-Zr.

Методом рентгенофазового анализа подтвердили, что получены порошки планируемых интерметаллидов из элементов.

На рис 1 представлена рентгенограмма состава, содержащего интерметаллиды NiZr и  $Ni_{10}Zr_7$ .

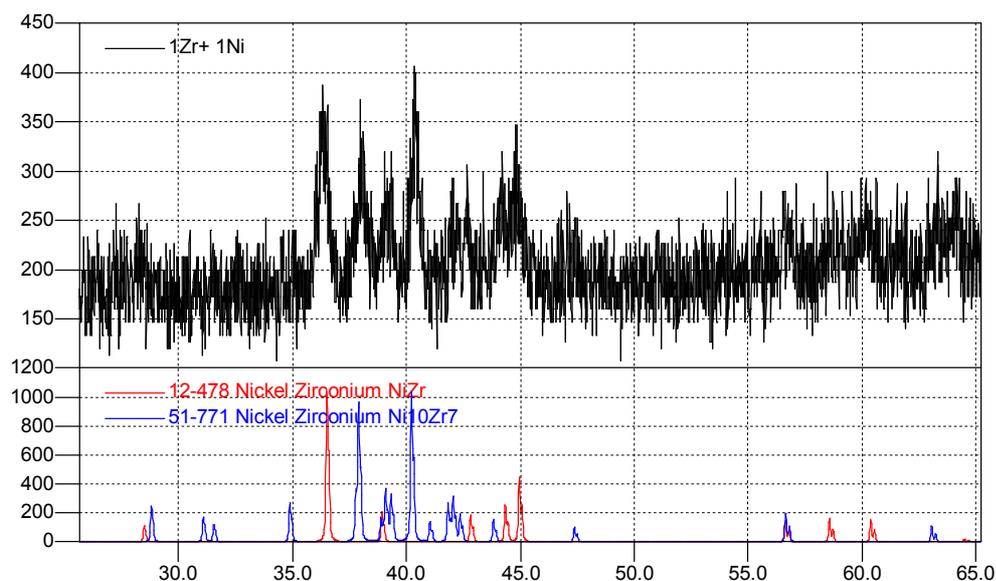


Рис 1 рентгенограмма интерметаллидов NiZr и Ni<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub>.

Выводы: -произведен термодинамический расчет диаграмм состояния в тройных системах Ni-Ti-B и Ni-Zr-B;

- выбраны составы керметов на основе ZrB<sub>2</sub>, TiB<sub>2</sub>;
- получены составы интерметаллидов

#### Список литературы

1. В. И. Итин, Ю.С. Найбороденко «Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений», Томск, 1989

### СВЕРХЭЛАСТИЧНОСТЬ В СОСТАРЕННЫХ <123>-МОНОКРИСТАЛЛАХ ФЕРРОМАГНИТНОГО СПЛАВА Co<sub>35</sub>Ni<sub>35</sub>Al<sub>30</sub>

*А.С. Ефтифеева, студент, Е.Ю. Панченко, к.ф.-м.н., доц., А.С.Канафьева, студент  
Сибирский физико-технический институт Томского государственного  
университета, 634050, г. Томск, пл. Новособорная, 1,30,  
E-mail: [anna\\_eftifeeva@rambler.ru](mailto:anna_eftifeeva@rambler.ru)*

Сплавы на основе CoNiAl, испытывающие B2-L1<sub>0</sub> мартенситные превращения (МП) в ферромагнитном состоянии, являются одними их перспективных материалов с высокотемпературной сверхэластичностью (СЭ) при T > 373 K, обычным и магнитным эффектом памяти формы (ЭПФ) и могут найти практическое применение в современных технологиях авиакосмической и атомной промышленности, микросистемной технике и медицине [1-4]. Эти материалы имеют низкую стоимость компонентов сплава, демонстрируют хорошие коррозионные свойства из-за высокой концентрации алюминия и в них обнаружена

магнитоиндуцированная деформация до 3,3 % при одновременном воздействии внешних напряжений и магнитного поля [3]. Одним из основных способов конструирования сплавов на основе CoNiAl является управление микроструктурой материала за счет выделения дисперсных частиц при старении. В работах [1,2,4] на монокристаллах CoNiAl показана возможность увеличения температурного интервала наблюдения СЭ, уменьшения величины механического гистерезиса  $\Delta\sigma$ , за счет старения при 673 К, при котором выделяются нескольких типов дисперсных частиц: равноосные частицы  $\alpha$ -Co с ГЦК решеткой, неравноосные частицы  $\varepsilon$ -Co с ГПУ решеткой и со сверхструктурой типа Ni<sub>2</sub>Al, вытянутые вдоль  $\sim \langle 111 \rangle_{B2}$  и  $\langle 112 \rangle_{B2}$  направлений, соответственно, размером до 20-30 нм. Использование монокристаллов сплавов CoNiAl для исследования позволяет избежать процессов преимущественного распределения по границам зерен дисперсных частиц, и получить наноконкомпозиты, в которых матрица испытывает B2-L1<sub>0</sub> МП, а однородно распределенные по объему наноразмерные частицы не испытывают МП и деформируются только упруго. В монокристаллах TiNi, CoNiAl возможно эффективно управлять микроструктурой, функциональными свойствами, создавая внутренние поля напряжений в материале за счет старения под нагрузкой [2,5]. Однако до сих пор исследования влияния старения под нагрузкой на СЭ в монокристаллах CoNiAl, ориентированных вдоль [123] направления, не проводилось. Целью настоящей работы является изучение влияния старения в свободном состоянии и под растягивающей нагрузкой 100 МПа на СЭ в монокристаллах Co<sub>35</sub>Ni<sub>35</sub>Al<sub>30</sub> (ат. %), ориентированных вдоль [123] направления.

Монокристаллы выращивали по методу Бриджмена в атмосфере инертного газа. Исходные образцы отжигали в течение 8,5 ч. при 1613 К и закаливали в воду комнатной температуры. Старение проводили в вакууме при 673 К в течение 30 мин, скорость нагрева/охлаждения составляла 14-16 К/мин. Образцы в форме двойных лопаток с размером рабочей части 3×3×16 мм<sup>3</sup> помещались в захваты машины для высокотемпературных механических испытаний и старились парами - один под растягивающей нагрузкой 100 МПа, другой без нагрузки. Специально заботились о том, чтобы по возможности исключить разницу термообработок образцов. Затем образцы для исследования СЭ при деформации сжатием в форме параллелепипеда размером 3×3×6 мм<sup>3</sup> вырезали из рабочей части образцов на растяжение. Перед испытанием образцы шлифовали и электролитически полировали в электролите 210 мл H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>+25 мл Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 293 К, U=20 В. Механические испытания проводили на установке Instron VHS 3369 со скоростью  $\dot{\varepsilon} = 1 \cdot 10^{-3} 1/c$ . Температуры M<sub>s</sub>, M<sub>f</sub> прямого и температуры A<sub>s</sub>, A<sub>f</sub> обратного МП в монокристаллах Co<sub>35</sub>Ni<sub>35</sub>Al<sub>30</sub> определяли по зависимости электросопротивления от температуры (табл. 1).

Экспериментально установлено, что старение в свободном состоянии при 673 К, 0,5 ч. снижает температуры МП до M<sub>s</sub> ≤ 150 К и по зависимости электросопротивления от температуры  $\rho(T)$  не удается определить температуры МП в этом состоянии. В нашей предыдущей работе [4] на монокристаллах Co<sub>35</sub>Ni<sub>35</sub>Al<sub>30</sub> (ат. %) исследовано влияние температуры и продолжительности старения на развитие термоупругих B2-L1<sub>0</sub> МП при охлаждении/нагреве. Показано, что старение при 673 К в течение 0,5-1 ч приводит к снижению температур МП относительно закаленного состояния за счет изменения химического состава матрицы при выделении богатых Co дисперсных частиц, увеличению

сопротивления движению межфазных границ при МП и дополнительному накоплению упругой энергии при развитии МП в присутствии наноразмерных частиц ( $d \leq 30$  нм), не испытывающих МП.

Таблица 1.  
Характеристики термоупругих В2- $L1_0$  МП при охлаждении/нагреве в монокристаллах  $Co_{35}Ni_{35}Al_{30}$ .

Термообработка	$M_s$ , К	$M_f$ , К	$A_s$ , К	$A_f$ , К	$\Delta T$ , К
закаленный, гом. образец 1623К* 8,5ч. (I)	255	181	208	275	20
I+старение под растягивающей нагрузкой 100 МПа при 673 К, 0,5 ч.	203	153	223	277	74
I+ старение в свободном состоянии при 673 К, 0,5 ч	Ниже 150	-	-	-	-

В состаренных под растягивающей нагрузкой 100 МПа при 673 К, 0,5 ч. образцах термоупругие В2- $L1_0$  МП имеют место при более высоких температурах по сравнению кристаллами, состаренными в свободном состоянии (табл.1). Известно, что в случае выделения неравноосных частиц за счет старения под нагрузкой можно управлять числом кристаллографических вариантов дисперсных частиц [5]. Если направления типа  $\sim \langle 111 \rangle_{B2}$  и  $\langle 112 \rangle_{B2}$ , вдоль которых вытянуты частицы, расположены несимметрично относительно внешнего одноосного напряжения, то варианты частиц, эквивалентные в кристалле без нагрузки, будут обладать разной упругой энергией. В этом случае при старении будут расти варианты с минимальной упругой энергией, а рост высокоэнергетических вариантов частиц будет подавляться. В результате наблюдается ориентированный рост дисперсных частиц.

В случае состаренных в свободном состоянии кристаллов упругие напряжения, возникающие из-за различия параметров решетки частицы и матрицы, от разных вариантов частиц уравниваются друг друга в пределах физически малых объемов, т.е. на расстояниях около нескольких межчастичных и дальнедействующие поля напряжений отсутствуют [5]. Преимущественная ориентация вариантов частиц приводит к тому, что упругие напряжения от частиц оказываются неуравновешенными, и в материале присутствуют дальнедействующие поля напряжений. Их действие во многом подобно действию внешнего приложенного напряжения, которые приводят к увеличению температур МП в соответствии с уравнением Клапейрона-Клаузиуса [5] на величину  $\Delta M_s = \frac{\Delta S}{\varepsilon_0} \Delta \sigma_{вн}$

(где  $\Delta S$  – изменение энтропии превращения,  $\varepsilon_0$  – деформация превращения), как ранее было показано для состаренных под сжимающей нагрузкой [011]-монокристаллов  $Co_{35}Ni_{35}Al_{30}$  [2]. Исходя из представленных выше экспериментальных данных, можно сделать вывод, что за счет старения под нагрузкой 100 МПа при 673К и 0,5 часа можно контролировать температуры В2- $L1_0$  МП.

Кривые «напряжение-деформация» при  $T=295$  К для [123]-монокристаллов  $Co_{35}Ni_{35}Al_{30}$  в закаленном и состаренных без нагрузки и под растягивающей

нагрузкой состояниях демонстрируют СЭ – полную обратимость заданной деформации при снятии внешних напряжений за счет обратимых МП (рис. 1).

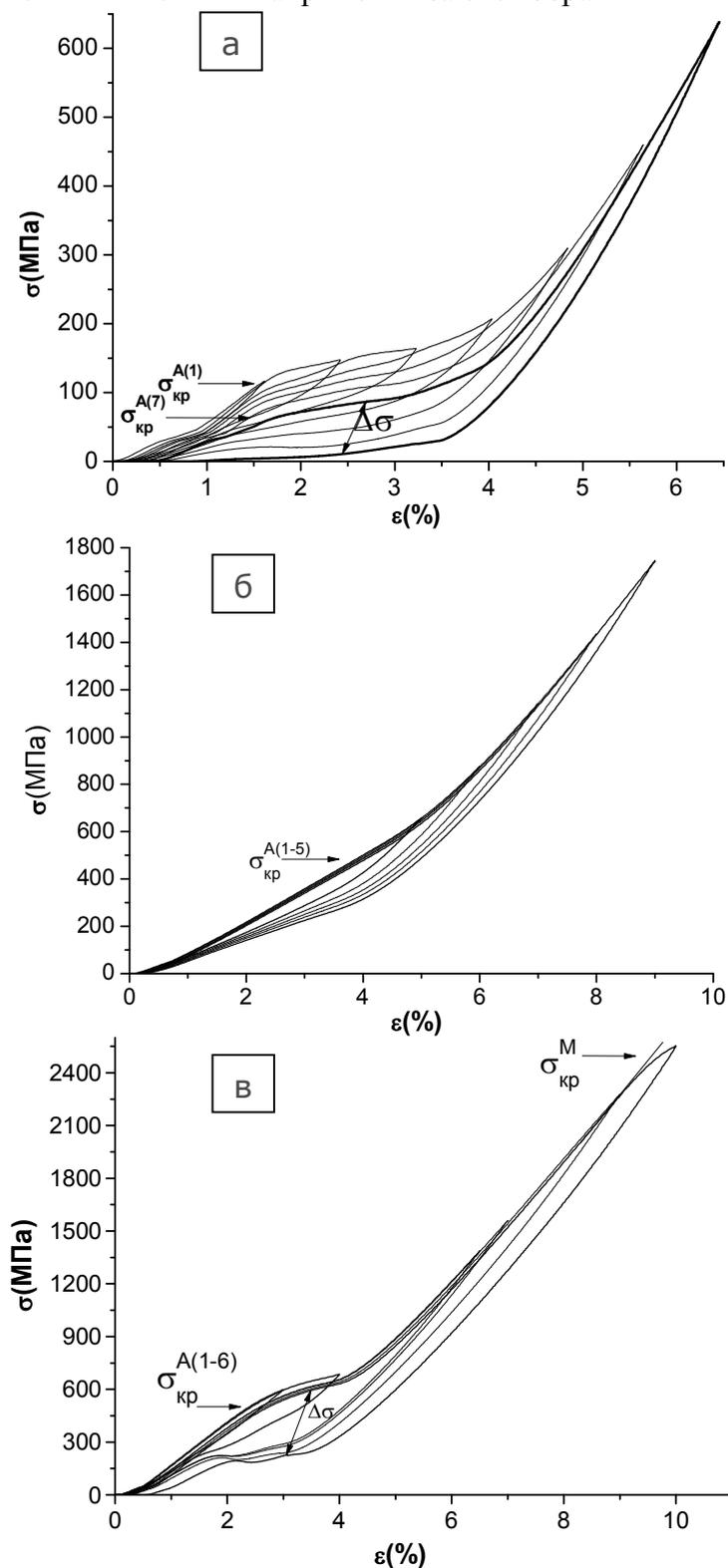


Рис. 1. Кривые «напряжение – деформация» в зависимости от числа изотермических циклов «нагрузка-разгрузка» при  $T=293$  К для [123]-кристаллов  $\text{Co}_{35}\text{Ni}_{35}\text{Al}_{30}$  при деформации сжатием: а – в закаленном состоянии, б – в состаренном без нагрузки при 673 К, 0,5 ч. и в – в состаренном под нагрузкой при 673К, 0,5 ч состояниях.

Экспериментально показано, что для закалённых [123]-кристаллов, критические напряжения образования мартенсита  $\sigma_{кр}^A$  зависят от числа циклов «нагрузка – разгрузка». Так  $\sigma_{кр}^{A(1)} = 115$  МПа в первом цикле и уменьшается в седьмом цикле почти в 2 раза до  $\sigma_{кр}^{A(7)} = 65$  МПа (рис. 1а). Величина механического гистерезиса  $\Delta\sigma$ , которая определяется как разница между напряжениями прямого и обратного МП на середине петли СЭ, увеличивается от 63 до 133 МПа с увеличением заданной деформации в цикле «нагрузка – разгрузка»  $\varepsilon_{зад}$  от 2,0 до 5,5 % (рис. 1а). Максимальная обратимая деформация в закаленном состоянии составляет  $\varepsilon_{сэ} = (2,5 \pm 0,3)\%$ , и при увеличении заданной деформации возрастает необратимая деформация в циклах «нагрузка-разгрузка». Значит, закаленные [123]-монокристаллы CoNiAl не обладают стабильными СЭ свойствами. Развитие МП под нагрузкой в этих кристаллах сопровождается пластической деформации в аустените и ростом необратимой деформации  $\varepsilon_{необ}$ . В следующем цикле «нагрузка-разгрузка» образовавшиеся дефекты играют роль преимущественных мест зарождения мартенсита кристаллов, что приводит в последующих циклах снижению  $\sigma_{кр}^A$  и увеличению механического гистерезиса  $\Delta\sigma$ , который характеризует увеличение рассеяния энергии при развитии под нагрузкой, и появлению необратимой деформации  $\varepsilon_{необ} = 1\%$  при  $\varepsilon_{зад} = 5,5\%$ .

Выделение частиц, размером меньше 20 нм приводит к росту  $\sigma_{кр}^A$  при  $T = 295$  К для начала МП под нагрузкой, что связано с уменьшением температуры  $M_s$ , как следует из уравнения Клапейрона – Клаузиуса [5]. Во всех состаренных монокристаллах в свободном состоянии и под растягивающей нагрузкой критические напряжения для образования мартенсита  $\sigma_{кр}^A$  не зависят от числа циклов. Это свидетельствует, что выделение дисперсных частиц упрочняет В2-аустенит и развитие МП под нагрузкой в состаренных кристаллах при  $T = 295$  К не сопровождается образованием дефектов (дислокаций). Величина обратимой деформации  $\varepsilon_{сэ}$  в состаренных кристаллах уменьшается по сравнению с закаленным состоянием, минимальное величина СЭ имеет в состаренных в свободном состоянии кристаллах  $\varepsilon_{сэ} = (1,0 \pm 0,3)\%$ . В состаренных под растягивающей нагрузкой образцах  $\varepsilon_{сэ} = (1,7 \pm 0,3)\%$  близка к закаленным кристаллам и увеличение заданной деформации в цикле в этих кристаллах не сопровождается появлением необратимой деформации вплоть до достижения предела текучести мартенсита  $\sigma_{0,1}^M = 2500$  МПа (рис. 1 в). В состаренные в свободном состоянии кристаллы разрушаются при  $\sigma \leq 1950$  МПа.

Таким образом, экспериментально показано, что выделение наноразмерных частиц ( $d \leq 30$  нм) при старении монокристаллов  $Co_{35}Ni_{35}Al_{30}$  под растягивающей нагрузкой вдоль [123] направления позволяет создать высокопрочные материалы со стабильной СЭ при  $T = 295$  К, которые выдерживают нагрузку до 2500 МПа без деградации СЭ свойств с величиной обратимой деформации  $\varepsilon_{сэ} = (1,7 \pm 0,3)\%$ .

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ, 12-08-00573-а, ФЦП, госконтракт № 16.740.11.0462.

### Список литературы

1. Dadda J., Maier H. J., Karaman I., Chumlyakov Y. I. Cyclic deformation and austenite stabilization in  $Co_{35}Ni_{35}Al_{30}$  single crystalline high-temperature shape memory alloys // Acta Mater. – 2009. – V. 57(20). – P.6123-6134.

2. Панченко Е. Ю., Чумляков Ю. И., Maier H., Канафьева А. С., Кириллов В. А. Влияние старения в свободном состоянии и под нагрузкой на функциональные свойства [011]-монокристаллов  $\text{Co}_{35}\text{Ni}_{35}\text{Al}_{30}$  // Известие вузов. Физика. – 2012. – Т. 55. – С.19-27.
3. Morito H., Oikawa K., Fujita A., et. all. Large magnetic-field-induced in Co–Ni–Al single-variant ferromagnetic shape memory alloy // Scripta Mater. – 2010. – V. 63. – P.379–382.
4. Панченко Е. Ю., Чумляков Ю. И., Maier H., Кириллов В. А., Канафьева А. С. Особенности развития термоупругих мартенситных превращений в состаренных монокристаллах ферромагнитного сплава  $\text{CoNiAl}$  // Известие вузов. Физика. – 2011. – №6. – С.96-102.
5. Otsuka K., Ren X. Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys // Progress in Materials Science. – 50 (2005). – P.511–678.

### ЭФФЕКТЫ ПАМЯТИ ФОРМЫ В СПЛАВАХ Ti,Ni(CO,MO)

*В.Р. Жезленков<sup>1</sup>, А.А. Клопотов<sup>2</sup>, А.Н. Моногенов<sup>1</sup>*

*<sup>1</sup>НИИ медицинских материалов при ТГУ, Россия, г.Томск, 19 Гвардейской Дивизии, 17, 634045, тел.(3822) 413-442*

*<sup>2</sup>Томский государственный архитектурно-строительный университет, г.Томск, пл. Соляная, 2, тел.(3822) 650-723*

*E-mail: zhezlen@mail.ru*

#### **Введение**

При решении проблем соединения сплавов с уникальными функциональными свойствами, а именно сплавов, проявляющих эффект памяти формы (ЭПФ), приходится решать целый ряд взаимосвязанных задач (материаловедения, технологии, конструирования и др.). Здесь следует отметить, что химический состав и термообработка – наиболее существенные факторы, определяющие как температурные области проявления эффектов памяти формы (ЭПФ), так и величину его проявления в сплавах на основе никелида титана [1]. Наибольший интерес при создании конструкций из этих сплавов вызывает стабильность свойств используемого материала. Известно, что критические температуры и критические напряжения для мартенситного превращения (МП)  $\text{B2} \leftrightarrow \text{B19}'$  в  $\text{TiNi}$  очень чувствительны к циклированию как в случае термо-, так и в случае механического циклирования. В процессе термоциклирования через область МП в сплавах происходит накопление дефектов, которое получило название «фазовый наклеп»[2]. Необходимо отметить, что еще один фактор, влияющий на температурный интервал ЭПФ – это приложенное внешнее напряжение.

Целью данной работы было провести исследование влияния легирования кобальтом и термоциклирования на физико-механические свойства в сплавах, на основе никелида титана.

#### **Материалы и методика**

Сплавы для исследований были получены в индукционной печи в атмосфере аргона и имели следующий состав  $\text{Ti}_{49,94}\text{Ni}_{49,75-x}\text{Co}_x\text{Mo}_{0,31}$  ( $x=0,5; 1; 1,5; 2$ ). На электроискровом станке из слитков для проведения изучения физико-механических свойств были получены образцы соответствующих конфигураций [3].

### Результаты и обсуждения

Типичным методом, при помощи которого определяют температурные интервалы прямого и обратного МП и последовательности превращений в сплавах на основе никелида титана, является метод измерения электросопротивления в зависимости от температуры. На рис. 1 приведены последовательности прямого и обратного МП  $B2 \leftrightarrow R \leftrightarrow B19'$ . Первое превращение при охлаждении, характеризуемое резким увеличением сопротивления и очень маленьким температурным гистерезисом (1-2 К), отражает превращение из B2 в ромбоэдрическую R-фазу. Температура, соответствующая началу прямого превращения  $B2 \rightarrow R$ , обозначена на рис. 1 символом  $T'_R$ . Второе превращение характеризуется большим температурным гистерезисом и на рис. 1 это точка  $M_H$ , которая соответствует началу превращения из R в B19' фазу. Характерные точки на температурных кривых электросопротивления позволяют определить характеристические температуры МП ( $T_R$ ,  $M_H$ ,  $M_K$ ,  $A_H$ ,  $A_K$ ).

На основе приведенных температурных зависимостей электросопротивления были построены концентрационные зависимости характеристических температур МП (рис. 2) для сплавов  $TiNi(Co,Mo)$ . Видно, что легирование Co приводит к понижению характеристических температур МП  $R \rightarrow B19'$  и не оказывает заметного влияния на температуру фазового перехода  $B2 \rightarrow R$  ( $T_R$ ).

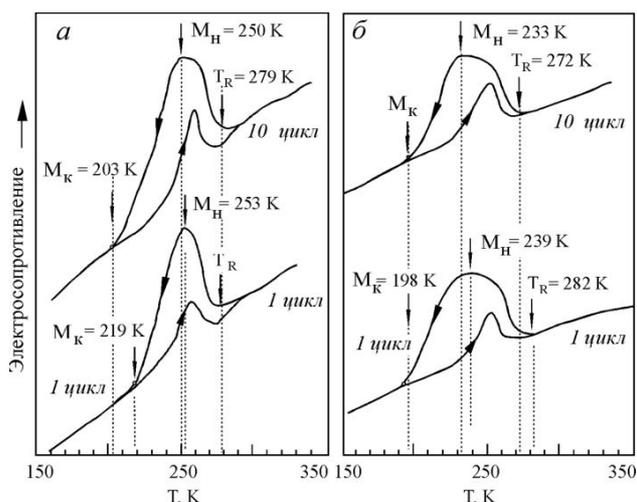


Рис. 1. Температурные зависимости электросопротивления  $\rho(T)$  в сплаве  $Ti_{49,94}Ni_{46,76}Co_3Mo_{0,31}$ : а- после закалки от  $800^\circ C$  (1 час); б- после отжига при  $450^\circ C$  (1 час).

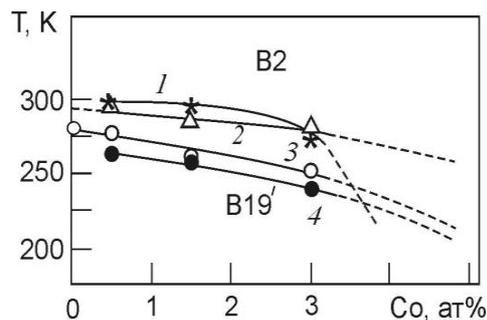


Рис. 2. Характеристические температуры МП в сплавах  $TiNi(Co,Mo)$  в зависимости от концентрации Co после отжига при  $450^\circ C$  (1 ч) (\* –  $T_R$ , • –  $M_H$ ) и после закалки от  $800^\circ C$  ( $\Delta$  –  $T_R$ ,  $\circ$  –  $M_H$ ) (кривые 1, 2 –  $T_R$ ; кривые 3, 4 –  $M_H$ ).

В результате экспериментальных исследований были получены деформационные зависимости от температуры в сплавах  $Ti_{49,94}Ni_{49,75-x}Co_xMo_{0,31}$  (рис.3). Эти зависимости показывают, что исследуемые сплавы обладают ЭПФ в интервале температур от  $-170^\circ C$  до  $170^\circ C$ . Начальная деформация при нагружении образца при температуре  $170^\circ C$  достигает значений порядка 1,5% (стрелка под точкой 1, рис.3). Переход из состояния 1 в состояние 2 осуществляется охлаждением сплава под нагрузкой. Достижение температурной области прямого МП отражается интенсивным ростом деформации. При температуре  $T_K^{oxl}$  МП под нагрузкой заканчивается и дальнейшее понижение температуры уже не вызывает интенсивной деформации до точки 2. Переход из состояния 2 в состояние 3

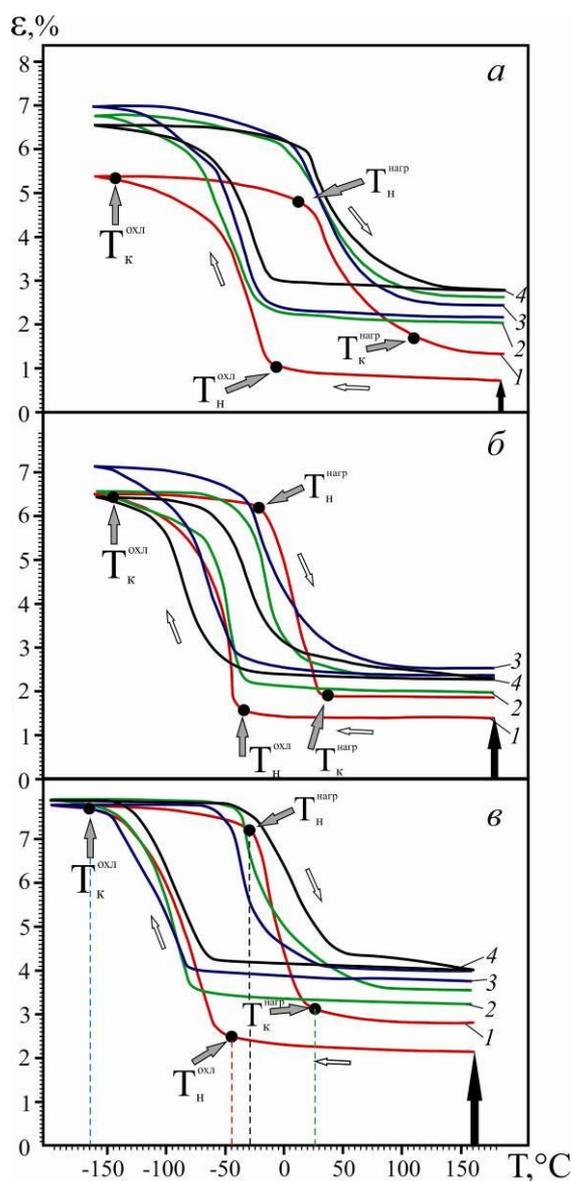


Рис. 4. Зависимость деформации  $\epsilon$  от температуры  $T$  после первого (кривая 1), пятого (кривая 2), десятого (кривая 3) и двадцатого (кривая 4) циклов в сплавах  $Ti_{49,94}Ni_{49,75-x}Co_xMo_{0,31}$ : а)  $x=0,5$ ; б)  $x=1$ ; в)  $x=1,5$ ; г)  $x=2$ .

### 5. Выводы

1. Установлено, что МП в сплавах  $Ti, Ni(Co, Mo)$  приложенная нагрузка приводит к значительному понижению температурной области МП по сравнению со сплавами без нагрузки.
2. Показано, что термоциклирование оказывает значительное влияние на ЭПФ в сплавах ТН-20. Обнаружено критическое значение номера цикла, которое

достигается нагревом исследуемых сплавов под нагрузкой. В температурной области обратного МП при температуре  $T_n^{нагр}$  начинает проявляться ЭПФ, который приводит сплав в состояние, близкое к исходному (точка 3).

На рис. 4 приведены зависимости деформации от температуры после фазового наклепа. Видно, что наиболее существенное влияние на ЭПФ термоциклирование оказывает на сплавы с высоким содержанием легирующего элемента.

На рис. 5 показано влияние термоциклирования на температуру начала прямого МП. Кривая 1 обозначает первый цикл, кривая 2 – двадцатый. Видно, что термоциклирование ведет к значительному повышению температуры начала прямого МП, а именно на  $30^\circ C$ .

Полученные данные (рис.4) показывают значительное влияние внешней нагрузки на температурные интервалы МП в сплавах  $Ti, Ni(Co, Mo)$ . Это необходимо учитывать при конструировании изделий с ЭПФ.

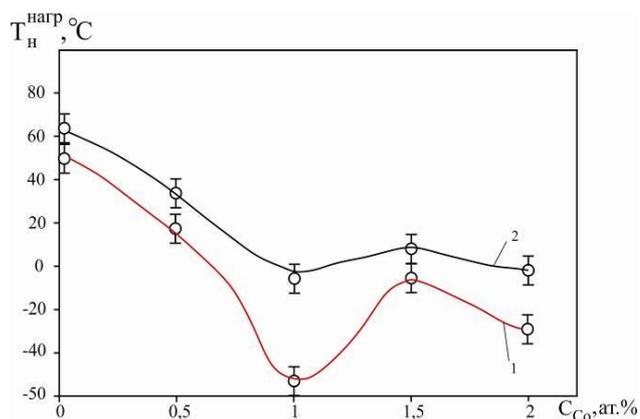


Рис. 3. Зависимость температуры начала проявления ЭПФ от концентрации кобальта в сплавах  $Ti_{49,94}Ni_{49,75-x}Co_xMo_{0,31}$

находится в области значений от 5 до 10. Переход через критическое значение номера цикла отражается на параметрах ЭПФ.

3. Сделано предположение, что термоциклирование приводит к развитию фазового наклепа с широким спектром дефектов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гюнтер В.Э., Домбаев Г.Ц., Сысолятин П.Г. и др. Медицинские материалы и имплантаты с памятью формы. – Томск: ТГУ. –1998. – 486 с.
2. Потекаев А.И., Клопотов А.А., Матюнин А.Н., Марченко Е.С., Гюнтер В.Э., Джалолов Ш.А. Влияние фазового наклепа на предмартенситные состояния и на мартенситные превращения в многокомпонентных сплавах Ti(Ni,Co,Mo) с эффектами памяти формы//Материаловедение. 2010. №12. С. 37-44.
3. Влияние термообработки на мартенситные превращения в многокомпонентных сплавах Ti(Ni,Co,Mo) с эффектами памяти формы/ В.Р. Жезленков, А.А. Тайлашев, В.В. Соторов, А.А. Клопотов//перспективы развития фундаментальных наук: сборник научных трудов – Томск, 24 – 27 апреля, 2012. – С.101 – 103.

### ПОРИСТАЯ КЕРАМИКА $ZrO_2 - Al_2O_3$

*Жуков И.А. к.т.н., Буякова С.П. д.т.н., проф., Кульков С.Н. д.ф.-м.н.,  
проф.Третьяков Д.А.*

*Томский государственный университет, 634050, Россия, г. Томск, пр.  
Ленина, 36*

*Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, 634021, г.  
Томск, просп. Академический, 2/4*

*E-mail: [gofra930@gmail.com](mailto:gofra930@gmail.com)*

В настоящее время наиболее перспективными керамическими материалами, отвечающими требованиям высокой прочности, коррозионной стойкости, высокой вязкости разрушения являются материалы из диоксида циркония, оксида алюминия, а также композиции на их основе. Пористые композиты системы  $ZrO_2 - Al_2O_3$ , благодаря набору уникальных физико – механических свойств находят широкое применение в качестве материала для изготовления мембран, фильтров, носителей катализаторов, эндопротезов, огнеупоров. Между тем использование гидроксида алюминия в качестве порообразователя, как альтернатива использованию органических добавок, при получении пористых керамических материалов позволяет избежать присутствия углеводородов в материале, что недопустимо для перечисленных выше изделий.

Для получения пористых композитов  $ZrO_2 - Al_2O_3$  использовались порошки диоксида циркония, частично стабилизированного оксидом иттрия ( $ZrO_2(Y_2O_3)$ ), и порошки гидроксида алюминия. Порошки  $ZrO_2(Y_2O_3)$  представляли собой твердый раствор состава 97 мольн. %  $ZrO_2 - 3$  мольн. %  $Y_2O_3$ , но отличались способами получения, гранулометрическим и фазовым составом. Используемые порошки гидроксида алюминия также отличались способом получения, гранулометрическим и фазовым составом. Изменение объема порового пространства в керамике

обеспечивалось варьированием количества гидроксида алюминия в исходной порошковой шихте. Объемная доля гидроксида алюминия в смеси с  $ZrO_2(Y_2O_3)$  составляла: 1, 5, 10, 25, 50 %. Получение образцов керамики  $ZrO_2 - Al_2O_3$  заключалось в прессовании порошковых смесей и их последующем спекании. Спекание прессовок осуществлялось на воздухе при температуре 1400, 1450, 1500, 1550, 1600, 1650 °С. Продолжительность высокотемпературной выдержки составляла 1 час.

Порошок  $ZrO_2(Y_2O_3)$ , полученный плазмохимическим методом, состоял из обособленных сферических частиц и многочисленных агрегатов с рыхлой структурой, состоящих из частиц, не имеющих регулярной формы. Средний размер частиц порошка составил 1.5 мкм. Согласно данным рентгеноструктурного анализа в порошке присутствовали тетрагональная и моноклинная фазы диоксида циркония. Преобладающей являлась тетрагональная фаза диоксида циркония, ее доля в порошке составила 90 %. Размер ОКР тетрагональной и моноклинной фаз составил 20 нм. Величина микродисторсии кристаллической решетки составила  $2.426 \cdot 10^{-3}$ , параметр решетки  $c = 5.1749$  А,  $a = 5.1028$  А. Порошок  $ZrO_2(Y_2O_3)$ , полученный методом химического осаждения, состоял из плотных поликристаллических агломератов. Средний размер агломератов 12 мкм, средний размер составляющих агломераты частиц - 0.2 мкм. Содержание тетрагональной и моноклинной фаз составило 65 и 35 % соответственно. Средний размер ОКР тетрагональной фазы составил 20 нм, моноклинной фазы – 40 нм. Величина микродисторсии кристаллической решетки составила  $2.374 \cdot 10^{-3}$ , параметр решетки  $c = 5.1849$  А,  $a = 5.0908$  А. Сравнение параметров решетки тетрагональной фазы  $ZrO_2$  обоих порошков диоксида циркония со значениями, приведенными в работе [1], показало, что величина параметров решетки для порошка диоксида циркония, полученного плазмохимическим синтезом, соответствует значениям, приводимым для тетрагональной фазы в порошках состава  $ZrO_2 + 3$  мол. %  $Y_2O_3$ . Однако, значения параметров решетки тетрагональной фазы диоксида циркония в порошке, полученном методом химического осаждения, меньше, чем приводится в [1]. При одинаковом содержании оксида иттрия в порошках, в твердом растворе  $ZrO_2 - Y_2O_3$ , полученного химическим осаждением, содержится около 1.4 мол. % оксида иттрия, остальная часть распределена вне твердого раствора. Данный факт объясняет разницу в количестве тетрагональной фазы диоксида циркония в порошках  $ZrO_2(Y_2O_3)$ , полученного методом химического осаждения и плазмохимическим методом. Один из порошков гидроксида алюминия был получен гидролизом высокодисперсного порошка алюминия при температуре 80 °С и находился в структурной модификации байерит ( $Al(OH)_3$ ). Порошок состоял из сферических агрегатов, сформированных отдельными частицами. средний размер агрегатов составил 15 мкм. Размер отдельных частиц, сформировавших агрегаты, составил 1.5 мкм. Второй порошок гидроксида алюминия был получен разложением алюминатного раствора. Порошок состоял из изолированных поликристаллических частиц. Средний размер частиц в этом порошке составил 2.6 мкм. На рентгеновской дифрактограмме порошка рефлексы были сильно размыты. Хорошо индцировались только три рентгеновских максимума, угловое положение которых соответствовало наиболее сильным отражениям гидратированного оксида алюминия состава  $Al_2O_3 \cdot 4H_2O$ .

Согласно данным рентгеновских исследований, фазовый состав полученных композитов  $ZrO_2 - Al_2O_3$  был представлен тетрагональной и моноклинной модификациями  $ZrO_2$  и высокотемпературной модификацией  $\alpha - Al_2O_3$ . При этом имела место разница в соотношении долей высокотемпературной тетрагональной и низкотемпературной моноклинной модификаций диоксида циркония в зависимости от соотношения оксида циркония и гидроксида алюминия в порошковой шихте и температуры спекания композитов [2, 3]. Обнаружено, что содержание тетрагональной фазы диоксида циркония в пористых керамиках  $ZrO_2 - Al_2O_3$  определяется двумя факторами: присутствием оксида алюминия, сдерживающим рост зёрен  $ZrO_2$  и, тем самым, достижение критического размера, и пористостью, способствующей уменьшению величины критического размера зерна тетрагонального  $ZrO_2$  вследствие уменьшения числа межзёренных контактов. При этом установлено, что размер кристаллитов тетрагонального диоксида циркония при его содержании менее 40% определяется тетрагонально – моноклинным переходом, когда выделения моноклинной модификации в зерне тетрагональной модификации дробят её кристаллиты, а при содержании тетрагональной модификации  $ZrO_2$  свыше 80% размер кристаллитов определяется рекристаллизацией, рисунок 1. Экспериментально установлено, что с уменьшением размера кристаллитов тетрагональной фазы диоксида циркония пористость спеченных керамик  $ZrO_2 - Al_2O_3$  уменьшается. Методом экстраполяции выявлен размер кристаллитов тетрагональной модификации  $ZrO_2$ , при котором достигается беспористое состояние спечённых керамик  $ZrO_2 - Al_2O_3$ . Установлено, что беспористое состояние композиционных материалов системы  $ZrO_2 - Al_2O_3$ , основанной на порошке диоксида циркония, полученного плазмохимическим методом, достигается при размере кристаллитов около 20 нм, а в композиционных материалах  $ZrO_2 - Al_2O_3$ , основанных на порошке  $ZrO_2(Y_2O_3)$ , полученного методом химического осаждения, беспористое состояние достигается при размере кристаллитов 65 нм, рисунок 2.

Механические испытания образцов композитов  $ZrO_2 - Al_2O_3$  на сжатие показали, что наибольший предел прочности около 1100 МПа при пористости 7 % имели композиты на основе порошка диоксида циркония, полученного плазмохимическим методом. В композитах на основе порошка диоксида циркония, полученного методом химического осаждения, наибольший предел прочности составил 350 МПа при пористости 20 %. Интерес вызывает тот факт, что вид используемого гидроксида алюминия в исходной порошковой смеси не оказал влияния на прочность композиционных материалов  $ZrO_2 - Al_2O_3$  на основе порошка  $ZrO_2(Y_2O_3)$ , полученного плазмохимическим методом. Однако для композиционных материалов на основе порошка  $ZrO_2(Y_2O_3)$ , полученного методом химического осаждения, значения предела прочности были выше в тех композитах, в которых в исходной порошковой смеси использовался  $Al_2O_3 \cdot 4H_2O$ .

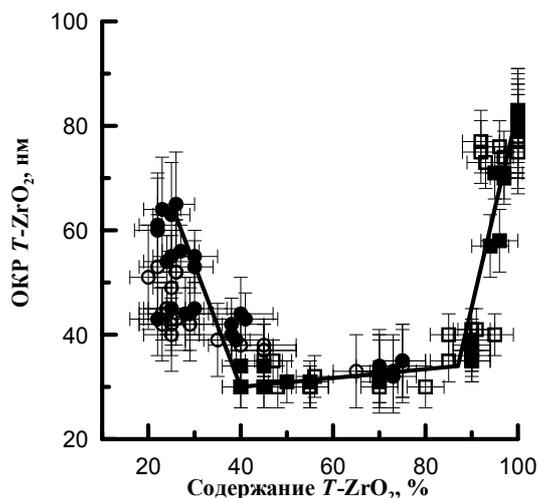


Рисунок 1 – Зависимость размера ОКР тетрагональной фазы  $ZrO_2$  от содержания тетрагональной фазы  $ZrO_2$  в композиционных материалах  $ZrO_2 - Al_2O_3$

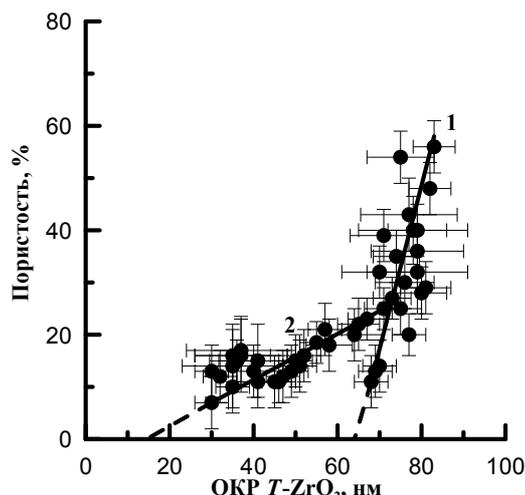


Рисунок 2 – Зависимость пористости от размера ОКР тетрагональной фазы  $ZrO_2$  в композитах на основе  $ZrO_2(Y_2O_3)$ , полученного: 1 – методом химического осаждения; 2 – плазмохимическим методом

Построение зависимостей предела прочности от пористости композитов  $ZrO_2 - Al_2O_3$  в двойных логарифмических координатах, рисунок 3, позволило установить, что на зависимости предела прочности от пористости композитов  $ZrO_2 - Al_2O_3$  на основе  $ZrO_2(Y_2O_3)$ , полученного методом химического осаждения, имеет место перелом двух прямых линий, свидетельствующий о резком уменьшении предела прочности с увеличением пористости. Уменьшение значения предела прочности с увеличением пористости композитов, по-видимому, можно трактовать как первый порог перколяции, который характеризует смену типа структуры от изолированных пор к сообщающимся поровым кластерам [4].

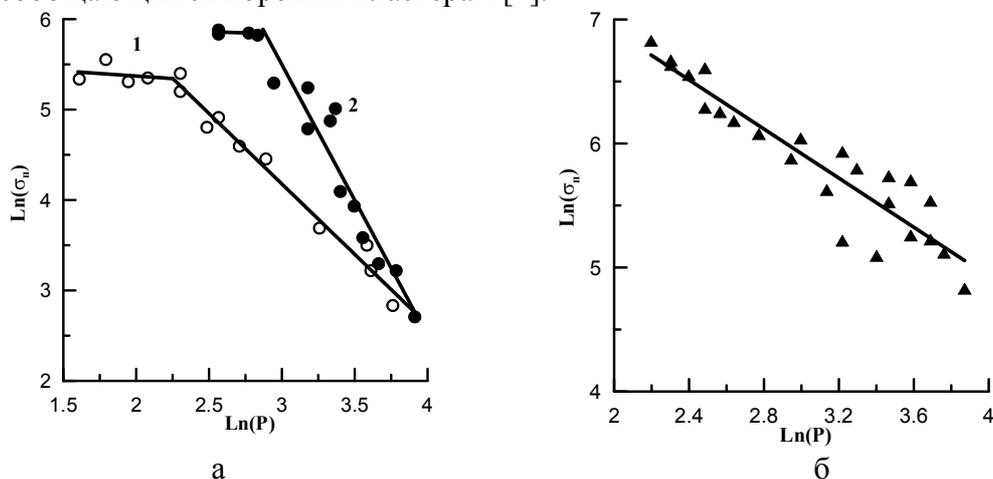


Рисунок 3 – Зависимость предела прочности от пористости в координатах  $\ln(\sigma) - \ln(p)$  композитов  $ZrO_2 - Al_2O_3$  на основе  $ZrO_2(Y_2O_3)$ , полученного: а) методом химического осаждения, б) плазмохимическим методом; зависимости соответствуют используемому гидроксиду алюминия в исходной порошковой смеси: 1 -  $Al_2O_3 \cdot 4H_2O$ , 2 -  $Al(OH)_3$

Работа выполнена при частичной поддержке грантов: 11.519.11.2020 и госзадания «Наука».

### Список литературы

1. Ingel R.P. Lattice parameters and density for  $Y_2O_3$ -stabilized  $ZrO_2$  / R.P. Ingel, D. Lewis // Journal of the American Ceramic Society. - 1986. - V. 69. - Issue 4. – P. 325 – 332
2. Жуков И.А. Структура и свойства пористой керамики  $ZrO_2-Al_2O_3$  / И.А. Жуков, С.П. Буякова, А.В. Козлова и др. // Изв. вузов. Физика. - 2011. - Т. 54. - № 9/2. - С. 120 – 124;
3. Жуков И.А. Пористые композиционные материалы  $ZrO_2-Al_2O_3$  / И.А. Жуков, С.П. Буякова, С.Н. Кульков // Сборник трудов VIII Международной научной школы-конференции «Фундаментальное и прикладное материаловедение». - Барнаул, АлтГТУ, 2011. - С. 190 – 192;
4. Тарасевич Ю.Ю. Перколяция: теория, приложения, алгоритмы. - 2002. - 112 с.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПЭНП И ЛПЭНП

*И.Ю. Закурдаев, С.М. Лебедев*

*Томский политехнический университет, ИФВТ, лаборатория № 9*

*634028, г. Томск, пр. Ленина, 2а,*

*тел. (3822) 419157*

*e-mail: vandronaft@madrid.com*

В статье приведены результаты сравнения основных физико-механических и электрических характеристик полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) и линейного полиэтилена низкой плотности (ЛПЭНП). Исследованы такие характеристики как прочность при растяжении, максимальное относительное удлинение, предел текучести и пробивное напряжение. Оценено также влияние режимов изготовления образцов на эти характеристики.

### 1 Введение

ПЭНП традиционно используется для изготовления крупногабаритных высоковольтных изоляторов для мощных электрофизических устройств [1, 2], но его применение ограничено низкой рабочей температурой, которая не превышает  $70^\circ\text{C}$ . Поэтому возникает проблема выбора материала, который мог бы выдерживать большую температуру, но при этом быть таким же технологичным в переработке. Таким материалом может стать ЛПЭНП. Этот материал кроме более высокой температуры плавления обладает и более высокими физико-техническими характеристиками по сравнению с ПЭНП. В данной работе было оценено влияние скорости охлаждения на основные свойства образцов, а также были сравнены характеристики выбранных материалов при различных способах переработки.

### 2 Методика проведения экспериментов и подготовки образцов

В качестве объектов исследований были выбраны ЛПЭНП Hanwha 3305 (Корея) и ПЭНП марки 10803-020 (Россия).

Образцы из ПЭНП и ЛПЭНП для физико-механических испытаний изготавливались в вакуумной печи-форме из гранулированного и порошкообразного полиэтилена с помощью способов горячего прессования и свободного формования из расплава (квазиизотермический способ) [3, 4].

В первом случае в пресс-формы помещалась навеска материала весом 5 г. Пресс-формы с материалом помещались в вакуумную печь, предварительно нагретую до 180°C, после чего в печи создавался вакуум. Вакуумирование производилось для удаления воздуха и исключения образования воздушных пор в образцах. После выдержки в печи в течение 2,5-3 ч пресс-формы с полимером помещались в гидравлический пресс, где создавалось давление 100 кН. Охлаждение пресс-форм под давлением производилось до комнатной температуры, после чего пресс-формы извлекались из пресса, и производилась их разборка. Образцы имели форму пластин 85×65×0,8 мм.

Во втором случае изготовление образцов производилось по следующей схеме. В пресс форму засыпался полиэтилен массой 1,5 кг (для гранулированного) и 1 кг (для порошкообразного). Данные массы были выбраны из расчета конечных размеров заготовок. Из гранулированного ЛПЭНП были изготовлены плиты размером 228×228×30 мм, а из порошкообразного – 228×228×20 мм. Для обоих видов образцов применялся способ свободного формования из расплава при трех режимах охлаждения. Пресс-формы с материалом помещались в вакуумную печь. Печь нагревалась до 180°C и выдерживалась при этой температуре около 7 ч, после чего температура уставки снижалась до 150°C. При данной температуре материал выдерживался в течение 4 ч, затем температуру уставки снижали до 120°C и медленно снимали вакуум, заполняя камеру воздухом или азотом. Спустя еще 4 ч температуру уставки снижали до 100°C. С этого момента режимы охлаждения изменялись следующим образом.

В режиме нормального охлаждения (партии № 3, № 6), после выдержки материала при 100°C в течение 4 ч, температура уставки задавалась 80°C. При данной температуре материал выдерживался 4 ч, а затем форма извлекалась из печи и охлаждалась до комнатной температуры.

В режиме быстрого охлаждения (партии № 2, № 5), образцы, выдержанные 4 часа при 100°C, извлекались из печи и погружались в холодную водопроводную воду, где остывали в течение 1 ч.

Режим медленного охлаждения (партии № 1, № 4) аналогичен нормальному режиму (партии № 3, № 4), но в данном случае материал после выдержки при 80°C, не вынимался из печи, а охлаждался вместе с ней до комнатной температуры.

Для каждого режима охлаждения заготовок было изготовлено по две партии образцов, которые изготавливались из: гранулированного (партии № 1, 2, 3) и порошкообразного ЛПЭНП (партии № 4, 5, 6).

Образцы из ПЭНП и ЛПЭНП диаметром 75 мм для проведения электрических испытаний были изготовлены способом горячего прессования. Для получения образцов были использованы разборные пресс-формы. Масса навески составляла 12 г. Пресс-формы с материалом загружались в специальный цилиндр, который помещался в вакуумную печь, где выдерживался в течение 2,5-3 часов. После выдержки цилиндр помещался в гидравлический пресс и охлаждался под давлением в 100 кН в течение 30 мин, после чего образцы извлекались из пресс-форм.

Испытания материалов на растяжение проводили на разрывной машине Instron 5582, предназначенной для испытания различных материалов на растяжение, сжатие и изгиб при нормальной температуре. Испытания на растяжение проводили по ГОСТ 11262-80. Скорость перемещения зажимов при растяжении составляла 1,0

мм/мин. Образцы, которые в процессе испытания разрушались за пределами рабочей части, заменялись на новые. Встроенная программа разрывной машины Instron 5582 позволяла определять следующие параметры:

- $\sigma_p$  – прочность при растяжении, МПа;
- $\sigma_m$  – предел текучести при растяжении, МПа;
- $\varepsilon_p$  – относительное удлинение при разрыве, %;
- $\varepsilon_m$  – относительное удлинение при пределе текучести, %.

Определение пробивного напряжения образцов производилось на испытательной установке, состоящей из регулятора, высоковольтного испытательного трансформатора ИОМ 100/25, защитного сопротивления, киловольтметра и испытательной ячейки с электродами. Максимальное напряжение трансформатора 90 кВ, скорость подъема напряжения 2 кВ/с. Пробивное напряжение измерялось с помощью киловольтметра С-196. В качестве электродов применялись неподвижный электрод в виде плоскости диаметром 35 мм с радиусом закругления 3 мм, и подвижный электрод в виде полусферы диаметром 25 мм.

### 3. Экспериментальные результаты

По требованиям ГОСТ 11262-80 количество образцов должно быть не менее пяти. В нашем случае испытывалось не менее 10 образцов в каждой партии. Результаты испытаний материалов приведены на рис. 1-2.

Как видно из рис. 1а, самое высокое значение относительного удлинения при растяжении имеют образцы из гранулированного ЛПЭНП, изготовленные по режиму быстрого охлаждения (партия № 2), так как при быстром охлаждении в надмолекулярной структуре полимера преобладает аморфная фаза, доля кристаллической фазы уменьшается, а также уменьшается число границ раздела кристаллической и аморфной фаз, которые являются слабым местом. Эти факторы обеспечивают большую эластичность образца.

Из рис. 1б видно, что скорость охлаждения, а также размер исходных частиц материала слабо влияют на величину предела текучести, однако максимальное значение  $\sigma_m$  имеют образцы партии № 6, изготовленные по нормальному режиму из порошкообразного ЛПЭНП. Минимальное значение предела текучести наблюдается для образцов партии № 1 из гранулированного ЛПЭНП.

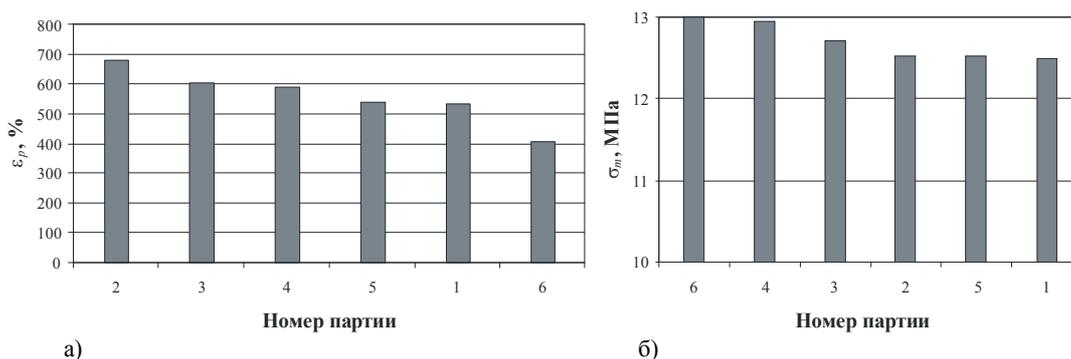


Рис. 1. Максимальное относительное удлинение (а) и предел текучести (а) для разных режимов

В случае горячего прессования из расплава (рис. 2), максимальное значение  $\varepsilon_p$  имеют образцы из гранулированного ЛПЭНП, что может быть связано с тем, что в гранулированном ЛПЭНП сохраняются молекулярно-массовое распределение

(ММР) и надмолекулярная структура, присущие исходному материалу. Порошкообразный ЛПЭНП получают при механическом дроблении гранул, в результате чего перечисленные выше параметры могут отличаться от таковых для исходного материала. Образцы из гранулированного ЛПЭНП имеют также и максимальные значения предела текучести и прочности при разрыве (рис. 2б и 3б). Так как все образцы изготавливались по одному и тому же режиму, то можно предположить, что степень кристалличности у них должна быть одинаковой, поэтому лучшие показатели гранулированного ЛПЭНП по сравнению с порошкообразным могут быть обусловлены только тем, что ММР и структура гранулированного материала не были изменены при переработке.

Образцы из ПЭНП имеют самые низкие значения пределов текучести и прочности, что может быть связано с особенностями структуры макромолекул ПЭНП, которая в отличие от ЛПЭНП не имеет боковых ответвлений.

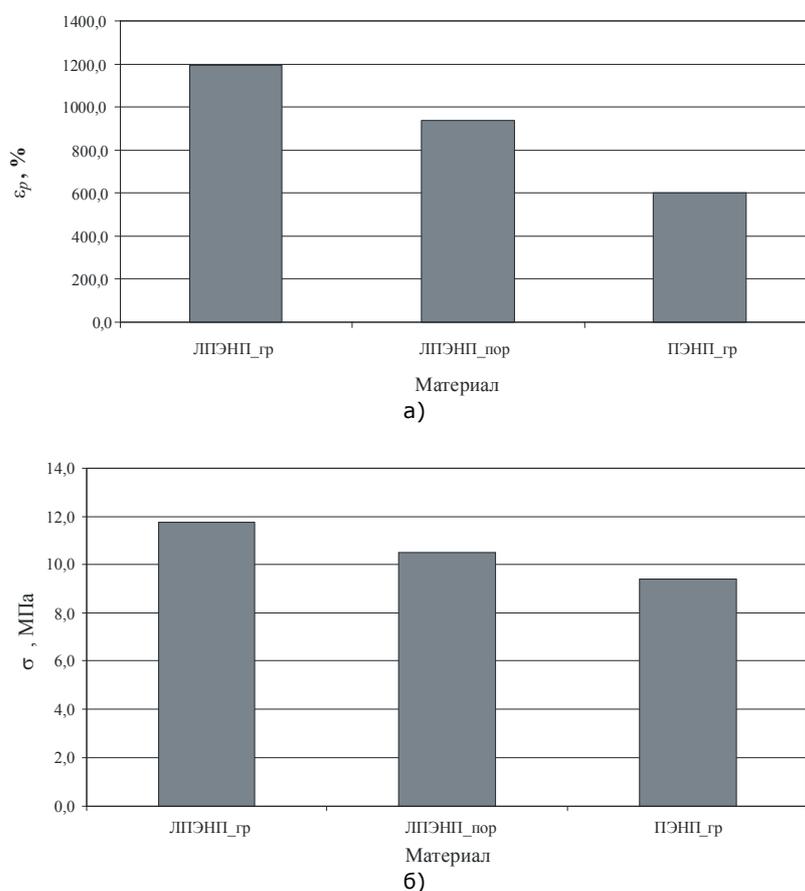


Рис. 2. Максимальное относительное удлинение (а) и предел текучести (а) для разных материалов

На рис. 3 представлены экспериментальные результаты определения предела прочности при разрыве. Видно, что скорость охлаждения серьезного влияния на  $\sigma_{np}$  не оказывает, однако необходимо отметить, что у образцов, изготовленных из порошкообразного полиэтилена, данный показатель несколько выше. Также наблюдается некоторая тенденция к уменьшению прочности при увеличении времени охлаждения образцов для ЛПЭНП из гранул.

Для измерения пробивного напряжения  $V_{np}$  изготавливались партии из ПЭНП

и ЛПЭНП по 10 штук в каждой партии. Образцы изготавливались способом горячего прессования из расплава. Для изготовления образцов применялись круглые разборные пресс-формы, с выемкой по середине. Толщина рабочей части варьировалась от 126 до 150 мкм. В табл. 1 приведены средние значения результатов испытания для каждого из материалов.

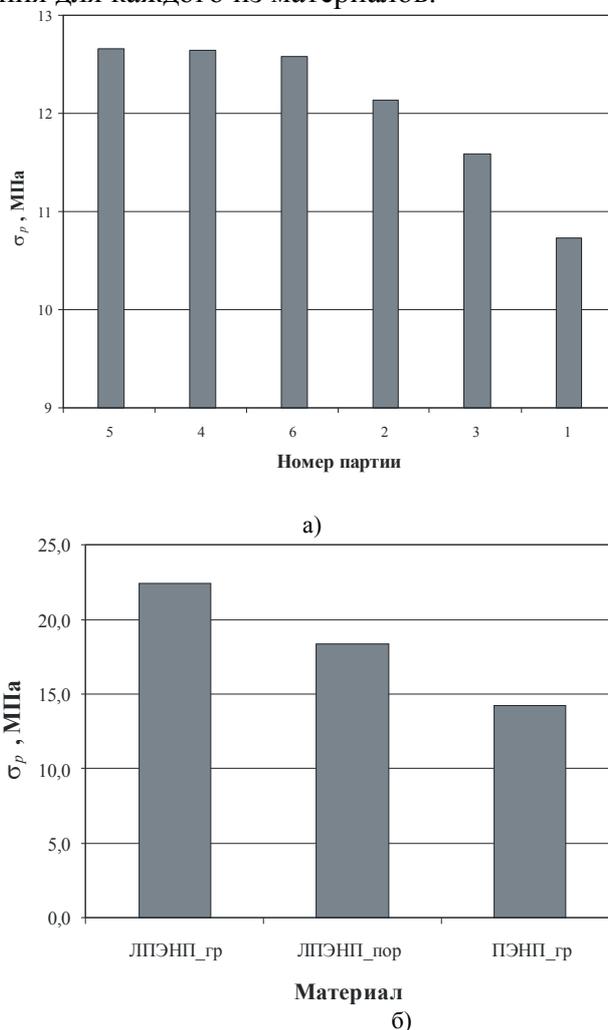


Рис. 3. Предел прочности для разных режимов (а) и разных материалов (б)

Таблица 1.

*Результаты электрических испытаний*

Материал	$\Delta_{cp}$ , мкм	$V_{nps}$ , кВ	$E_{nps}$ , кВ/мм	$\sigma_v$ , кВ	$\sigma_E$ , кВ/мм
ПЭНП	136,18	17,05	125,46	1,65	14,40
ЛПЭНП (гр)	136,60	19,15	140,27	1,60	7,96
ЛПЭНП (пр)	136,40	19,70	144,78	1,36	10,80

Как видно, ЛПЭНП обладает более высоким пробивным напряжением по сравнению с ПЭНП. В то же время, ощутимой разницы между образцами, изготовленными из гранул или порошка ЛПЭНП, не наблюдается.

#### 4 Заключение

1. Установлено, что скорость охлаждения материала не оказывает существенного влияния на физико-механические характеристики.

2. Лучшие физико-механические характеристики имеют образцы, изготовленные способом горячего прессования из расплава.

3. Образцы из ЛПЭНП обладают более высокими физико-механическими и электрическими характеристиками по сравнению с образцами из ПЭНП.

#### Список литературы

1. Волохин В.А., Шмаков Б.В., Лебедев С.М. и др. Технологическая линия литья изделий из термопластов при низком давлении, Пластические массы, 2004, № 12, с. 55–56.
2. Lebedev S.M., Volokhin V.A., Shmakov B.V. Design and production of large-size thermoplastic products and HV insulation, Proc. IFOST'2010, Korea, October 13-15, 2010, pp. 341–344.
3. А.с. № 509895 СССР. МКИ H01B 19/00. Способ изготовления толстостенных изделий, В.С. Дмитриевский, В.Г. Сотников, И.И. Сквирская, Опубл. 05.04.76. Бюл. № 13.
4. А.с. № 659398 СССР. МКИ B29C 5/00. Способ изготовления крупногабаритных изделий из полиэтилена, В.Г. Сотников и И.И. Сквирская, Опубл. 30.04.79. Бюл. № 16.

### ОКСИДНО-ГИДРОКСИДНЫЕ ФАЗЫ ПРИ СИНТАЗЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ Fe-Co: ИХ ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ СПОСОБНОСТЬ

*Е. Н. Зюзюкина, аспирант*

*Институт углеродной и химического материаловедения СО РАН,*

*650000 Россия, г. Кемерово, пр. Советский, 18*

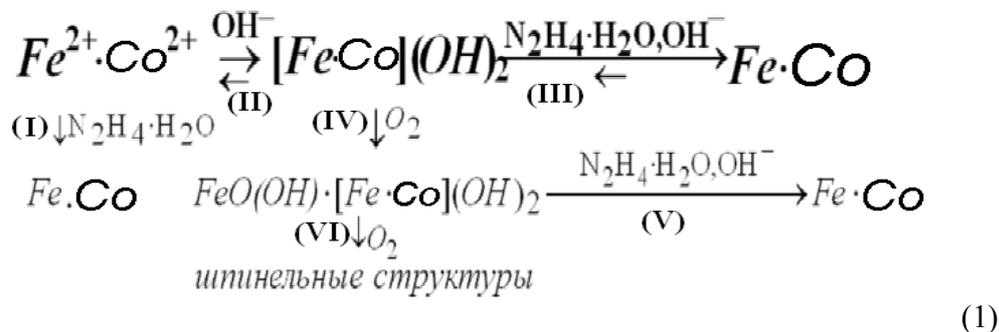
*[e.zyuzukina@yandex.ru](mailto:e.zyuzukina@yandex.ru)*

В настоящее время особый интерес вызывают наноструктурированные порошки металлических систем переходных металлов. Металлические порошки Fe-Co актуальны в виду их широкого применения в электронике и электротехнике в качестве магнитных жидкостей, наномагнитопроводов, материалов, работающих в СВЧ – полях, электродов ионисторов, систем записи и хранения информации, материалов магнитной сепарации радионуклидов и др [1].

Наноразмерные твердые растворы (НТР) металлов Fe-Co в форме наноструктурированных высокодисперсных порошков получали методом химического восстановления из водных растворов соответствующих солей металлов, имеющих преимущества перед другими способами получения ввиду препаративной и аппаратурной доступности, низкой энергоемкости, способности контролировать состав конечного продукта и ход всего синтеза, масштабированности и экологической безопасности [1-3]. В качестве восстановителя использовали гидразингидрат.

Ранее нашей лабораторией были проведены многочисленные эксперименты по определению оптимального режима получения чисто «металлических фаз» и

рентгенофазовый анализ показал, что помимо конечного продукта НТР Fe-Co дополнительно присутствуют гидроксиды металлов и оксидно-гидроксидные фазы (ОГФ). Была предложена схема данного синтеза (1):



Согласно схеме (1), синтез НТР при его последовательном проведении протекает через ряд стадий (I-VI). Первая стадия – прямой синтез НТР, при котором из водных растворов солей соответствующих металлов образуются взаимные металлические НРС.

На второй стадии с высокой скоростью образуются промежуточные продукты – смешанные гидроксиды металлов (СГМ) предположительного состава (Fe, Co)(OH)<sub>2</sub>.

СГМ диссоциируют, поставляя ионы металлов в раствор для дальнейшего их восстановления гидразингидратом. В результате образуется целевой продукт – взаимные металлические НРС Fe-Co – третья стадия синтеза.

При побочных операциях синтеза (а именно промывки и фильтрования осадков на воздухе) происходит частичное окисление железа (II) с образованием побочных продуктов – оксидно-гидроксидных фаз (ОГФ) переменного состава [Fe, Co](OH)<sub>2</sub>·FeOOH (четвертая стадия) и шпинельных фаз (ШФ) (шестая стадия) [2]. Одной из проблем данного синтеза является присутствие в продуктах ОГФ, (помимо присутствия ШФ).

Возможно два варианта образования ОГФ – окисление металла, прежде всего железа, который не вошел в состав твердого раствора системы после завершения восстановления (во время промывки водой, при фильтровании или их хранении). Второй вероятный путь образования ОГФ связан с последующим окислением промежуточных продуктов – смешанных гидроксидов металлов (СГМ) [3].

Для доказательства, что ОГФ образуются из гидроксидов до восстановления, была проведена серия экспериментов по получению ОГФ из гидроксидов, а также по их исследованию восстановительной способности до металлических фаз. ОГФ получали из гидроксидов металлов, синтезированных последних на открытом воздухе. При совместном осаждении кобальта и железа из водных растворов солей получали СГМ, при дальнейшей их промывке, фильтровании и сушки двухвалентное железо окисляется и СГМ трансформируются в ОГФ.

Фазовый состав и структурные параметры синтезированных ОГФ определяли методами дифракционной рентгенографии в железном излучении (ДРОНЗ, λ=1.9373Å) сразу же после синтеза, спустя месяц на воздухе и спустя месяц хранения ОГФ под водой.

Были рассчитаны параметры решетки ОГФ, на рис. 1 приведена зависимость объема элементарной ячейки ОГФ от состава при хранении.

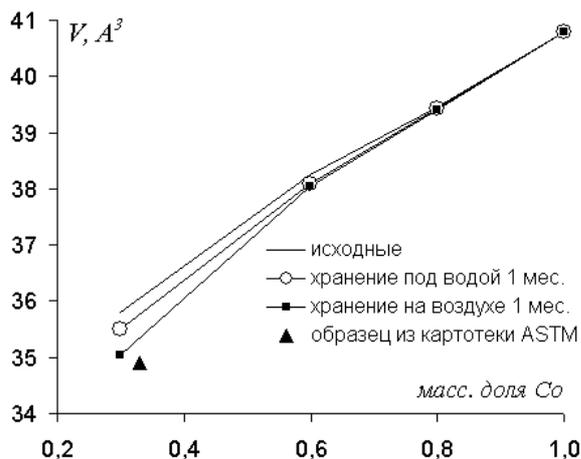


Рис.1. Зависимость объема элементарной ячейки ОГФ Fe-Co системы от различного состава (по Co) при хранении.

Из рисунка видно, что параметры решетки ОГФ монотонно уменьшаются с увеличением содержания железа. Спустя месяц на воздухе окисление ОГФ продолжается, на рентгенограммах (рис. 2.) рефлексы ОГФ смещаются в сторону больших углов и параметры решетки соответственно уменьшаются. Месяц «моченные» ОГФ тоже окисляются, но в меньшей степени по сравнению на воздухе, параметры решетки уменьшились не значительно.

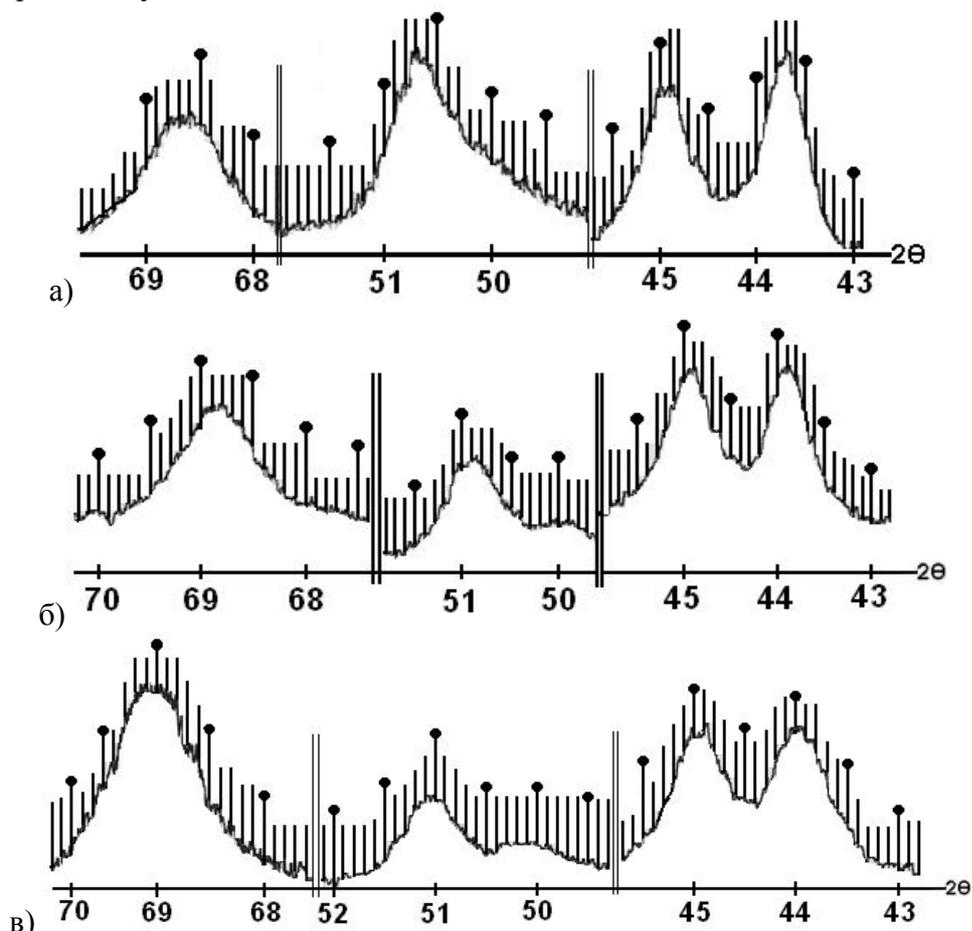


Рис.2. Рентгенограммы ОГФ при хранении с 30% содержания Co: а) сразу после синтеза; б) месяц хранения под водой; в) месяц хранения на воздухе.

Свежеосажденные ОГФ в системе Fe-Co восстанавливаются заметно лучше, чем «моченные» месяц под водой. Это наблюдается на всем концентрационном диапазоне составов металлов.

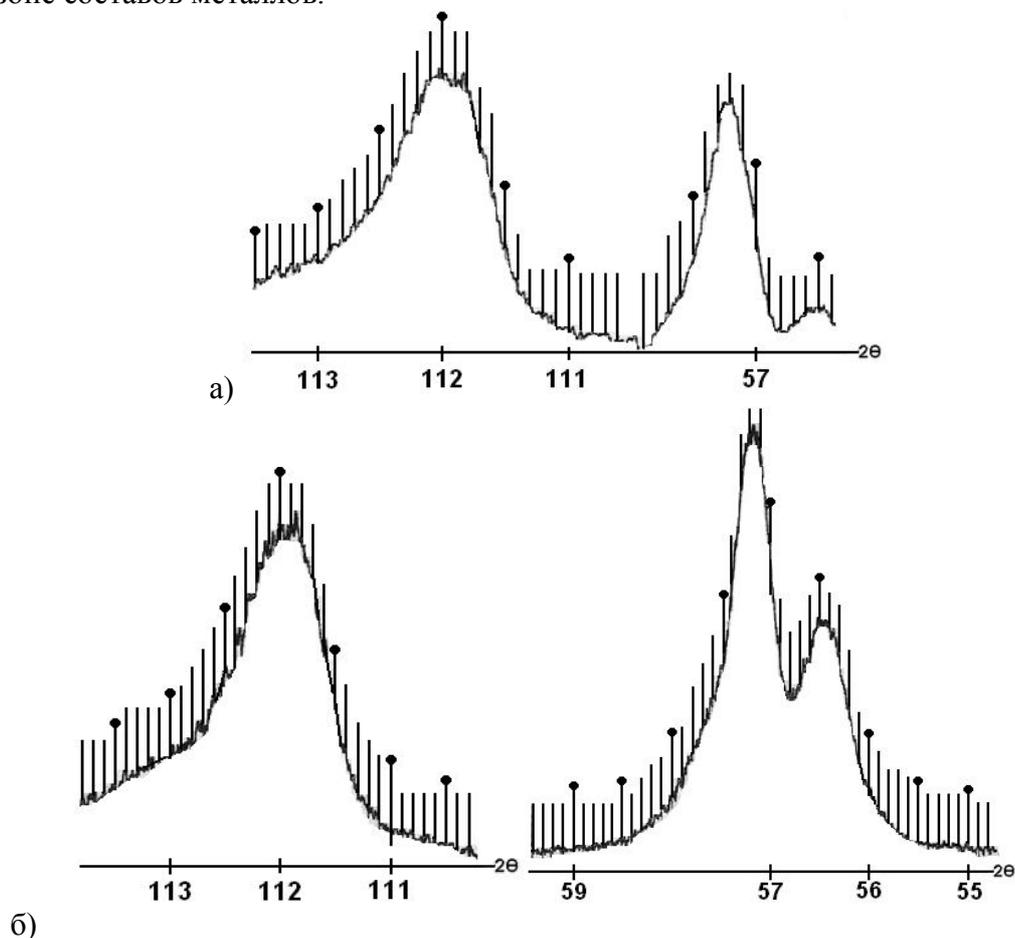


Рис.3. Фрагменты рентгенограмм ОГФ для системы Fe-Co (Co-60%) после восстановления: а) свежеосажденные; б) месяц хранения под водой.

Из рисунка видно, что при восстановлении месяц храненные ОГФ наблюдается расслоение металлической фазы на ГЦК-Со и ОЦК-Со.

Работы по восстановительной способности ОГФ до металлической фазы будут продолжены.

Благодарность: доценту каф. ХТТ Пугачеву В.М. и научному руководителю д. х. н., проф., член-корр. РАН Захарову Ю.А.

#### Список литературы

1. Ю.А. Захаров, А.Н. Попова, Р.П. Колмыков, В.М. Пугачев, В.Г. Додонов Наноразмерные металлы группы железа // Перспективные материалы. 2008. №6. С. 249-254.
2. Ю.А. Захаров, А.Н. Попова, В.М. Пугачев. Фазовый состав наноразмерных порошков системы железо-кобальт // Ползуновский вестник. № 3. 2009. С. 60-63.

3. Ю.А. Захаров, В.М. Пугачев, В.Г. Додонов, А.Н. Попова Наноразмерные порошки системы железо-никель / Перспективные материалы, 2010, №3.

### **СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ И ЦИРКОНИЯ ИЗ ВОДНЫХ И ВОДНО-СПИРТОВЫХ РАСТВОРОВ С ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ**

*А.Э. Илела, студент группы 4БМ12, А. Ф. Тайыбов, студент группы 13А93, Г.В.*

*Лямина, к.х.н., доцент*

*Томский политехнический университет,*

*634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, тел.: 89138438195*

*E-mail: alfa.ilela@yahoo.co.id*

Керамические материалы все шире используются в промышленности. Преимуществами керамики, по сравнению с металлическими и полимерными конструкционными материалами, является способность к эксплуатации в условиях воздействия высоких температур и коррозионно-активных сред без значительной деградации механических свойств во времени и многие другие. По прогнозам специалистов (QinetiQ Nanomaterials Ltd., GB) рост мирового производства нанокерамики, нанокмозитов, покрытий на основе нанопорошков в 2020 году составит  $10^4 - 10^5$  тонн/год.

Рынок нанопорошков в РФ включился в стадию коммерциализации. Однако, несмотря на то, что количество научных разработок по получению нанопорошков керамики велико, в том числе в России, например работы [1–4], проблема надежных поставщиков сырья для промышленных предприятий весьма актуальна. В связи с этим при разработке новых методик синтеза наночастиц целесообразно ориентироваться на сырье, производимое на территории РФ.

Целью работы было получить порошки оксида алюминия и оксида циркония из водных и водно-спиртовых растворов их солей методом распылительной сушки и оценить влияние на их свойства (морфологию, фазовый состав) условий синтеза и природы компонентов раствора.

#### **Экспериментальная часть**

В работе использовали 0,25 и 0,5 М водные растворы сульфата алюминия и оксихлорида циркония, содержащего Y 5 % мас. Растворы готовили с использованием дистиллированной воды, квалификация солей металлов «хч». Водно-спиртовые растворы готовили с использованием этилового спирта, при соотношении воды к спирту 1:1 об. %. В качестве стабилизатора использовали полиэтиленгликоль–20000 (ПЭГ), при соотношении соль металла : ПЭГ = 10:1 (% , масс). Спирт и стабилизатор вводили в раствор после растворения соли и выдержки его при температуре 50 °С.

Выделение продукта из раствора проводили методом распылительной сушки и химическим осаждением. Химическое осаждение порошков проводили с использованием растворов 1 М гидроксида натрия (для сульфата алюминия) и 10 %  $\text{NH}_4\text{OH}$  (для оксихлорида циркония). Выделение продукта распылительной сушкой осуществляли с помощью аппарата Nano Spray Dryer B-90 (Швейцария). Выделенные из растворов порошки сушили в течение суток при комнатной температуре, затем

подвергали индивидуальной термообработке (табл.1)

Таблица 1.

*Режимы термообработки порошков*

Порошок	№	Режим
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	550°C – 2 часа; 1200°C – 3 часа
	2	От 25 до 1200 °C со скоростью 2 °/мин
ZrO <sub>2</sub>	3	От 25 до 420 °C со скоростью 2 °/мин
	4	120°C – 2 часа; 420 °C – 3 часа
	5	120°C – 2 часа; 420 °C – 3 часа, 620 °C – 1 час, 720 °C – 1 час, 820 °C – 1 час, 920 °C – 1 час.

Для установления фазового состава и определения размера частиц порошки исследовали методом рентгенофазового анализа на дифрактометре XRD – 7000 X – RAY. Для определения размера частиц использовали также метод статистического рассеяния света (метод лазерной дифракции) на приборе SALD 7101. Для получения данных о морфологии порошков и их элементном составе использовали растровую электронную микроскопию (JEOL JSM-7500FA). Перед исследованием образцы покрывали слоем платины.

**Результаты и обсуждение**

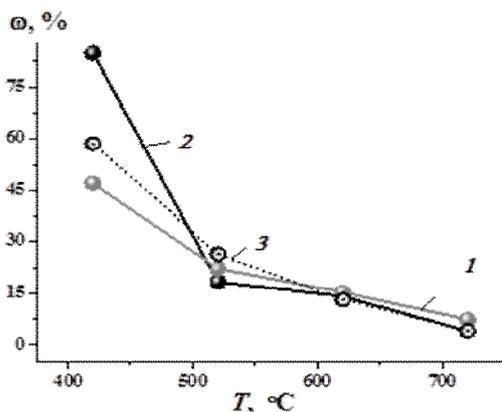


Рис.1. Влияние температуры отжига на содержание тетрагональной фазы в порошке ZrO<sub>2</sub>, полученного из водного (1), водно-спиртового (2) растворов и водного раствора, содержащего ПЭГ.

На первом этапе нами было оценено влияние температуры отжига и природы компонентов раствора на фазовый состав и морфологию порошков, полученных методом химического осаждения, для того, чтобы использовать полученные результаты при отработке методик синтеза порошков с помощью распылительной суши. Видно (рис. 1), что для оксида циркония повышение температуры приводит к снижению содержания тетрагональной фазы. Содержание тетрагональной фазы в продукте, подвергшемся

последовательному отжигу от 25°C до 420°C меньше, чем в порошке выдержанном сразу при температуре 420° (табл. 2). Таким образом, повышение температуры отжига более 420 °C нецелесообразно для порошка данного состава.

В таблице 2 представлен фазовый состав продукта и размер областей когерентного рассеяния (ОКР) частиц оксидов, выделенных из растворов различными способами. На рис. 2, а и б, хорошо видно отличие между порошками, отожжёнными при различных режимах, особенно при высоком разрешении. На данных изображениях заметно, что продукт, выдержанный при режиме термообработки 2, агрегирован в большей степени.

Таблица 2.

*Фазовый состав продуктов, полученных из растворов солей алюминия и циркония методом распылительной сушки (1–5) и химическим осаждением (6–16)*

	Режим	Состав раствора	Размер ОКР	Фазовый состав
1	1	$Al_2(SO_4)_3-H_2O$	77 нм	$\alpha - Al_2O_3$
2	1	$Al_2(SO_4)_3-H_2O-C_2H_5OH$	92 нм	$\alpha - Al_2O_3$
3	2	$Al_2(SO_4)_3-H_2O$	100 нм	$\alpha - Al_2O_3$
4	2	$Al_2(SO_4)_3-H_2O-C_2H_5OH$	120 нм	$\alpha - Al_2O_3$
5	4	$ZrOCl_2 - H_2O$	Mon. – 13 нм, Tet. – 15 нм	Mon.–24 %, Tet.–76 %
6	1	$Al_2(SO_4)_3-H_2O$	81 нм	$\alpha - Al_2O_3$
7	2	$Al_2(SO_4)_3-H_2O$	121 нм	$\alpha - Al_2O_3$
8	1	$Al_2(SO_4)_3-H_2O-ПЭГ$	101 нм	$\alpha - Al_2O_3$
9	1	$Al_2(SO_4)_3-H_2O-C_2H_5OH$	92 нм	$\alpha - Al_2O_3$
10	1	$Al_2(SO_4)_3-H_2O-C_2H_5OH-ПЭГ$	100 нм	$\alpha - Al_2O_3$
11	4	$ZrOCl_2-H_2O$	Mon. – 12 нм Tet. – 17 нм	Mon–53 %, Tet–47 %
12	3	$ZrOCl_2-H_2O$	Mon. – 9 нм, Tet. – 11 нм	Mon – 79 %, Tet – 21 %
13	4	$ZrOCl_2-H_2O-ПЭГ$	Mon. – 12 нм, Tet. – 20 нм	Mon.–41%, Tet.–59%
14	3	$ZrOCl_2-H_2O-ПЭГ$	Mon. – 10 нм	Mon.–100 %
15	4	$ZrOCl_2-H_2O- C_2H_5OH$	Mon. – 10 нм, Tet. – 29 нм	Mon.–15 %, Tet.–85 %
16	4	$ZrOCl_2-H_2O- C_2H_5OH-ПЭГ$	Mon. – 12 нм, Tet. – 17 нм	Mon.–37 % Tet.–63 %

Введение в раствор полиэтиленгликоля не оказывает существенного влияния на улучшение морфологии оксида алюминия (рис. 2, в), напротив, способствует большей агломерации порошка и увеличению размеров ОКР (табл. 2). Помимо этого содержание примесей в готовом продукте – серы и натрия – больше (табл. 3). Использование спиртовых растворов позволяет снизить содержание серы, однако примесь натрия в этом случае больше. Таким образом, для получения нанопорошков методом распылительной сушки нецелесообразно использовать полиэтиленгликоль, в то время как спиртовые растворы перспективны для управления морфологией продукта.

Таблица 3.

*Результаты элементного анализа порошков оксида алюминия и циркония (энергодисперсионный анализ) порошков, полученных химическим осаждением (ХО) и распылительной сушки (РС)*

Тип порошка	Состав раствора	Химический состав, мол, %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PO	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> –H <sub>2</sub> O (O) 51,25 (Al) 48,75
	ХО	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> –H <sub>2</sub> O (O) 57,45 (Na) 0,31 (Al) 33,92 (S) 8,31
	PO	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> –H <sub>2</sub> O – C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (O) 51,84 (Na) 1,33 (Al) 46,37 (S) 0,35 (Si) 0,09
	ХО	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> –H <sub>2</sub> O – C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (O) 52,16 (Na) 9,26 (Al) 36,12 (S) 2,19 (Ca) 0,26
	ХО	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> – H <sub>2</sub> O –ПЭГ (O) 54,02 (Na) 0,42 (Al) 33,88 (S) 11,67
ZrO <sub>2</sub>	PO	ZrOCl <sub>2</sub> –H <sub>2</sub> O (O) 57,64 (Y) 3,46 (Zr) 39,01
	ХО	ZrOCl <sub>2</sub> –H <sub>2</sub> O (O) 63,61 (Cl) 0,05 (Y) 1,74 (Zr) 34,6
	ХО	ZrOCl <sub>2</sub> – H <sub>2</sub> O – ПЭГ (O) 61,03 (Cl) 1,23 (Y) 1,98 (Zr) 35,76
	ХО	ZrOCl <sub>2</sub> –H <sub>2</sub> O– C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (O) 56,62 (Sr) 1,02 (Y) 3,63 (Zr) 38,84

В отличие от оксида алюминия введение полиэтиленгликоля в раствор с солью циркония существенно сказывается на морфологии продукта (рис. 3, а, б). Помимо этого введение полиэтиленгликоля позволяет увеличить содержание тетрагональной фазы в продукте (табл. 2) при режиме отжига 4. Введение этилового спирта в систему вызывает напротив большую агломерацию продукта, порошки, полученные таким способом имеют неравномерную морфологию, что хорошо видно на их РЭМ-изображениях при малом разрешении (рис. 3, в). Использование полиэтиленгликоля одновременно с этиловым спиртом не улучшает морфологии продукта (рис. 3, г). Тем не менее, синтез в водно-спиртовом растворе позволяет получить значительно большее количество тетрагональной фазы (табл. 2), благодаря извлечению из раствора оксида иттрия (табл. 3) и его использование для разработки методик синтеза порошков оксидных керамик методом распылительной сушки представляется перспективным.

В свою очередь использование изопропилового спирта для получения оксида циркония оказывается нецелесообразным уже на стадии химического осаждения, так как порошки, полученные из таких растворов, содержат меньшее количество тетрагональной фазы, по сравнению с обычным водным раствором. Распылительная сушка позволяет синтезировать полностью гранулированный продукт (рис. 3, д).

Применение метода распылительной сушки имеет еще одно существенное преимущество по сравнению с обычным химическим осаждением: он позволяет получить более чистый продукт (табл. 3). Из таблиц видно также, что на качество продукта существенное влияние оказывает присутствие спирта в системе. В частности для оксида алюминия он позволяет снизить количество серы в готовом продукте, в случае оксида циркония – увеличить количество оксида иттрия, который стабилизирует тетрагональную фазу оксида циркония.

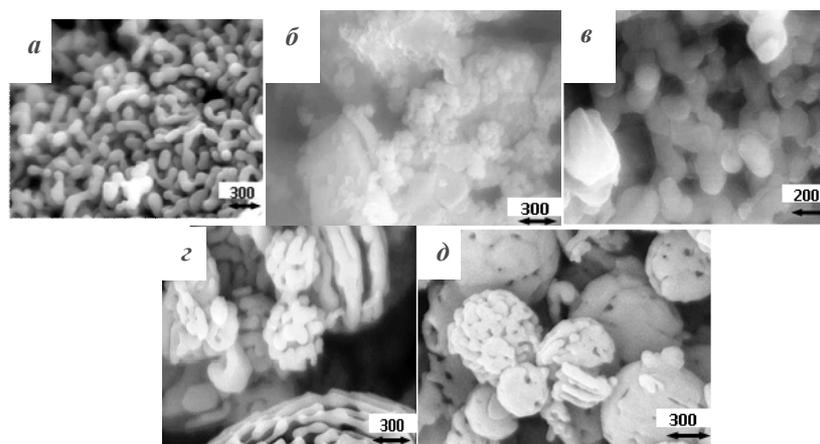


Рис. 2. РЭМ-изображения порошков  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученных химическим осаждением (а – в) и распылительной сушкой (з – л) из водных (а, б, з), водно-спиртового (д, е) и водного с добавлением ПЭГ (в) растворов, термообработанных по режиму 1 (табл. 1) (а, в – д) и 2 (б). /Размерность – нм/

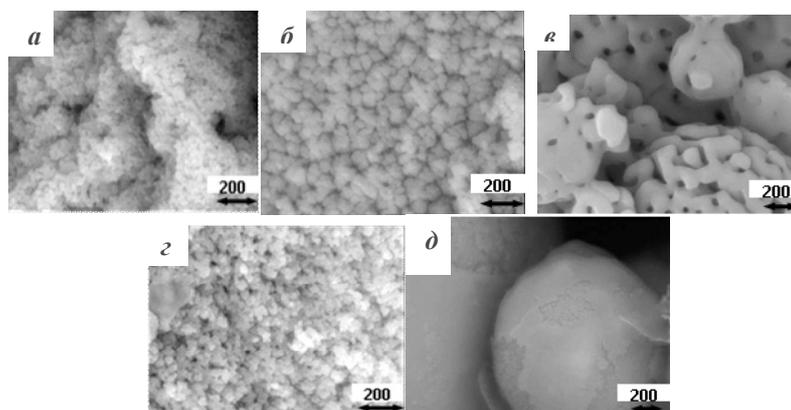


Рис. 3. РЭМ-изображения порошков  $\text{ZrO}_2$ , полученных химическим осаждением (а – з) и распылительной сушкой (д-е) из водных (а, д, е), водно-спиртового (в), водного с добавлением ПЭГ (б), водно-спиртового с добавлением ПЭГ (з) растворов, термообработанных по режиму 3 (табл. 1) /Размерность – нм/

### Заключение

В результате проделанной работы была разработана методика синтеза наноразмерных порошков оксидов алюминия и циркония методом распылительной сушки из водно-спиртовых растворов: методика получения оксида алюминия готова к использованию, методика для оксида циркония из водно-спиртовых растворов требует доработки. В частности необходимо введение дополнительного количества оксида иттрия для стабилизации тетрагональной фазы при высоких температурах. Для оценки применимости полученных частиц при получении керамических материалов необходимо исследовать эксплуатационные свойства компактов на основе порошков оксида алюминия и циркония микронного размера с 10–15 % добавками синтезированного продукта. Установка распылительной сушки может

быть собрана в промышленном варианте и предназначена для получения небольших партий нанопорошков.

#### Список литературы

1. Габельков С.В., Тарасов Р.В., Полтавцев Н.С. и др. Фазовые превращения при нанокристаллизации аморфного оксида циркония // Вопросы атомной науки и техники. –Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. 2004. – Т. 85. №3. – С. 116-120.
2. Гринберг Е.Е., Сударикова Е.Ю., Сырычко В.В. и др. Технологические вопросы получения высокочистых веществ для золь-гель- и пиролитических методов синтеза // Физика и химия стекла. 2008. – Т. 5. – С.45-49.
3. О. В. Альмяшева, Б.А. Федоров, А.В. Смирнов, В. В. Гусаров. Размер, морфология и структура частиц нанопорошка диоксида циркония, полученного в гидротермальных условиях // Наносистемы: физика, химия, математика. 2010. – Т. 1. –№ 1. С. 26-36.
4. А.С. Ванецов, Ю.Д. Третьяков. Микроволновой синтез индивидуальных и многокомпонентных оксидов// Успехи химии Т.76. –№ 5. 2007. – С. 435-453
5. Руководство по эксплуатации Nano Spray Dryer B-90, Версия А [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [www.buchi.com](http://www.buchi.com). 2011.

#### СОЧЕТАНИЕ ВИНИЛГАЛОГЕНИДОВ С АКТИВИРОВАННЫМИ ОЛЕФИНАМИ, КАТАЛИЗИРУЕМОЕ СТАБИЛИЗИРОВАННЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ ПАЛЛАДИЯ

*А.У. Ишбаева, м.н.с., Е.А. Филиппова, студ., Р.Н. Шахмаев, к.х.н., доц., В.В. Зорин, д.х.н., проф.*

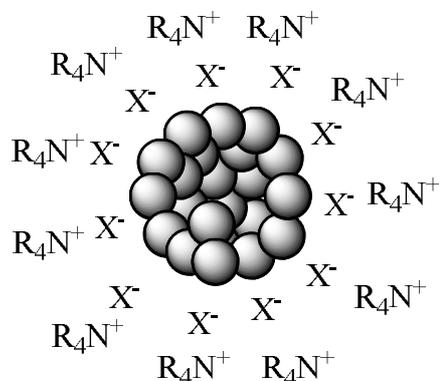
*Уфимский государственный нефтяной технический университет,  
450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1, тел. (347)-243-19-35*

*E-mail: [biochem@rusoil.net](mailto:biochem@rusoil.net)*

Каталитические превращения органических соединений с участием комплексов Pd находят все большее применение в синтезе биологически активных веществ, полимеров с заданными свойствами, природных соединений и их аналогов, лекарственных препаратов и других практически важных продуктов. Столь широкое использование палладия в металлокомплексном катализе обусловлено прежде всего возможностью образования углерод-углеродной связи в мягких условиях с высокой регио- и стереоселективностью [1, 2].

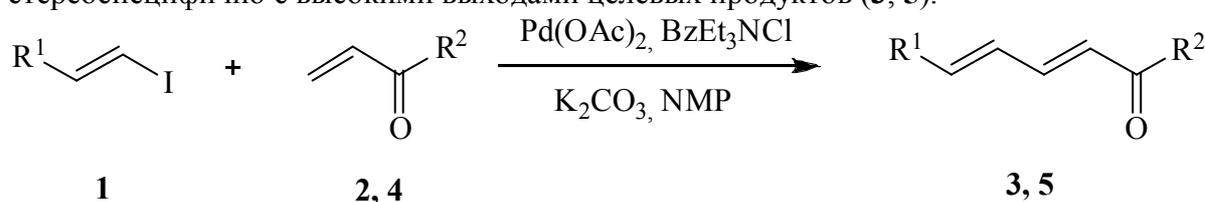
Многие биологически активные вещества, в том числе природные соединения, включают сопряженную диеновую структуру с определенной конфигурацией двойных связей. Эффективным методом создания таких структур является стереоселективное сочетание изомерно чистых винилгалогенидов с различными активированными олефинами. Нами исследована возможность синтеза (2*E*,4*E*)-диеновых соединений путем стереоселективного создания  $sp^2$ - $sp^2$  углерод-углеродной связи с использованием палладиевого катализа (реакция Мизороки-Хека).

Четвертичные аммониевые соли  $R_4N^+X^-$  ( $X=Br, Cl, HSO_4, R=Et, n-Bu, Os$ ) делают возможным осуществление реакции Мизороки-Хека без фосфиновых лигандов [3]. Это связано с тем, что при восстановлении  $Pd(OAc)_2$  в присутствии четвертичных аммониевых солей, образуются высокоактивные устойчивые наночастицы палладия  $Pd(0)$  [4].



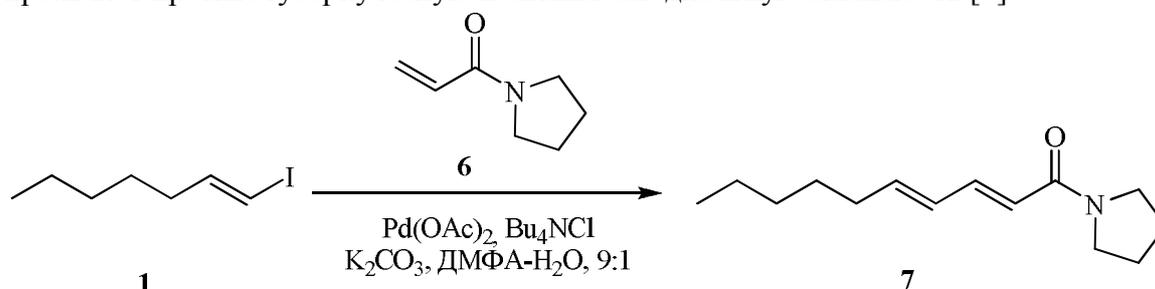
Стабилизированная  $Pd(0)$  наночастица

Нами исследована возможность применения реакции сочетания (1*E*)-1-иодгепт-1-ена (**1**) с активированными олефинами (**2**, **4**) в присутствии  $Pd(OAc)_2$ , четвертичной аммониевой соли, неорганического основания без использования фосфиновых лигандов. Установлено, что в этих условиях реакция протекает стереоспецифично с высокими выходами целевых продуктов (**3**, **5**).



$R^1 = C_5H_{11}$ ;  $R^2 = OMe$  (**2**, **4**),  $Me$  (**3**, **5**).

Данный подход был использован в синтезе 1-[(2*E*,4*E*)-дека-2,4-диеноил]пирролидина (сарментина) (**7**), впервые выделенного из плодов *Piper sarmentosum* [5], обладающего седативным, анальгетическим и антибактериальным действием [6]. Относительно недавно было обнаружено, что сарментин также проявляет противотуберкулезную и антиплазмодальную активность [7].



Структура и стереохимическая чистота синтезированных соединений (**3**, **5**, **7**) подтверждена данными газожидкостной хроматографии, ИК-, ЯМР  $^1H$  и  $^{13}C$ -

спектроскопии и хроматомасс-спектрометрии. Константа спин-спинового взаимодействия винильных атомов водорода составляет 14.7-15.5 Гц, что свидетельствует о трансoidalной конфигурации двойной связи.

#### Список литературы

1. Handbook of organopalladium chemistry for organic synthesis. Ed. Negishi E.-i. N.-Y.: Wiley interscience, 2002, 3424 p.
2. Tsuji J. Palladium Reagents and Catalysts: Innovations in Organic Chemistry, Wiley, Chichester, 1995, 560 p.
4. Jeffery T. Highly stereospecific palladium-catalysed vinylation of vinylic halides under solid-liquid phase transfer conditions // Tetrahedron. Lett. – 1985. – V. 26. – P. 2667.
5. Reetz M.T., Westermann E., Lohmer R., Lohmer G. A highly active phosphine-free catalyst system for Heck reactions of aryl bromides // Tetrahedron. Lett. – 1998. – V. 39. – P. 8449.
6. Likhitwitayawuid K., Ruangrunsi N., Lange G.L., Decicco C.P. Structural elucidation and synthesis of new components isolated from *Piper sarmentosum* (piperaceae) // Tetrahedron. – 1987. – V. 43. – P. 3689.
7. Strunz G.M. Unsaturated amides from piper species (Piperaceae) // Stud. Nat. Prod. Chem. – 2000. – V. 24. – P. 683.
8. Rukachaisirikul T., Siriwattanakit P., Sukcharoenphol K., Wongvein C., Ruttanaweang P., Wongwattanavuch P., Suksamrarn A. Chemical constituents and bioactivity of *Piper sarmentosum* // J. Ethnopharmacol. – 2004. – V. 93. – P. 173.

#### СЕДИМЕНТАЦИОННАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ОКСИДНЫХ НАНОЧАСТИЦ НЕСФЕРИЧЕСКОЙ ФОРМЫ

*Е.Е. Карпина, студент гр. 4Б13, А.Ю. Годымчук, к.т.н., доцент кафедры НМНТ  
Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,30,  
тел.+7(3822)419147  
E-mail: [karpina\\_ee@mail.ru](mailto:karpina_ee@mail.ru)*

До 2000-2003 гг. нанопорошки получали в небольших количествах в научно-исследовательских институтах и лабораториях при университетах с целью исследований. В промышленности же преимущественно получали порошки кремнезема, глинозема и оксида железа. Однако за последние 10 лет промышленное производство нанопорошков значительно выросло, при этом металлические нанопорошки производятся в самых больших объемах. От всего рынка нанопорошков 80 % составляют нанопорошки оксидов металлов, из которых 15 % - нанопорошки  $Al_2O_3$  [1].

Прямым следствием роста производства является увеличение количества источников выделения наночастиц в окружающую среду и, следовательно, неизбежное взаимодействие частиц с естественной биотой и организмом человека. В литературе накоплены многочисленные результаты относительно токсичности наночастиц. Например, сравнение воздействия микро- (5 мкм) и наночастиц (50 нм) глинозема ( $Al_2O_3$ ) на микроводоросли *Scenedesmus* sp. and *Chlorella* sp. показало, что наночастицы в большей степени проникают в клетки и оказывают разрушающее

воздействие, особенно при воздействии квантов света [2]. Показано, что наночастицы  $Al_2O_3$ , накапливаясь в организмах беспозвоночных *Daphnia magna* [3] вызывают дисфункцию организмов (10 мг/л) или их гибель (162 мг/л) ( $LD_{50} = 162.4$  мг/л).

Поэтому производство и использование наноматериалов в промышленности требует разработки системы безопасности, прогнозирования и доказательств безвредного/вредного воздействия наночастиц на человека (в первую очередь, персонал) и окружающую среду [4]. Однако методология оценки безопасности наноматериалов и комплексного исследования физико-химических и токсических свойств наночастиц связана не только с их неординарными свойствами, размером и структурой, но и с их многообразием и с недостатком научных данных, зачастую несопоставимых между собой. Поэтому развиваемые методы оценки токсичности наноматериалов, существенно отличающиеся от традиционных методов и подходов в классической токсикологии, постоянно сталкиваются с аналитическими трудностями, одна из которых связана с дисперсностью наночастиц, которые кардинально меняют свои свойства при попадании в гидросферу или при приготовлении водных суспензий, используемых для экспериментов [5].

В настоящей работе исследованы водные дисперсные системы на основе наноструктурных частиц  $Al_2O_3$ , полученных плазмохимическим методом. Исследуемый порошок представлен частицами 390...830 нм (размер стенок до 100 нм) и агломератами о 6...9 мкм (данные СЭМ). Дисперсионный анализ суспензий (распределение частиц по размерам, среднеобъемный размер частиц) проводили с помощью лазерного анализатора размера частиц SALD-7101, SHIMADZU. На основе нанопорошков готовили суспензии с содержанием  $Al_2O_3$  0,010...0,015 мас.%. Анализ проводили при непрерывном перемешивании в течении часа, затем в течении двух часов суспензии отстаивались без вмешательства для разделения жидкой и твердой фаз. После этого проводили измерения только в осветленной суспензии.

Средний размер частиц по измерениям рассчитывался по формуле:

$$d_{cp} = \sum d \frac{q(\%)}{100(\%)}, \quad (1)$$

где  $d_{cp}$  – средний объемный диаметр частиц, м;  $d$  – размер частиц в дисперсии, м;  $q$  – дифференциальное распределение частиц в дисперсии, %.

Установлено, что при попадании в водные суспензии средний размер агломератов/частиц ( $d_{cp}$ ) увеличивался в 1,5-3,0 раза. Однако постоянное перемешивание привело к небольшому уменьшению  $d_{cp}$ : от 19 до 14 мкм за 15 минут, далее изменение размера становится незначительным (рис.1): суспензия становилась стабильной благодаря перемешиванию. Согласно распределению частиц/агрегатов по размеру в образующихся суспензиях присутствуют 4 % частиц размером < 2,5 мкм, 14 % размером 2,5...5 мкм, и 82 % - > 5 мкм. (рис.2). Такое разделение необходимо с точки зрения прогнозирования попадания частиц в организм через все области респираторного тракта [6]. На основании размерных данных о дисперсности и принимая частицы за сферические, был произведен приблизительный расчет скорости и времени осаждения частиц по формулам (2) и (3) [Медведев А.В., ред. Серебренников А. А. Методические указания к лабораторным занятиям "Машины и оборудование природообустройства и защиты окружающей среды", - Тюмень: ТюмГНГУ, 2008. - 34 с].

$$v_{oc} = \frac{g(\rho_{частицы} - \rho_{воды}) * d_{cp}}{18\mu}, \quad (2)$$

где  $v_{oc}$  – скорость осаждения частиц в суспензии, м/с;  $\rho_{частицы}$  – плотность частицы, кг/м<sup>3</sup>;  $\rho_{воды}$  – плотность воды, кг/м<sup>3</sup>;  $d_{cp}$  – средний объемный диаметр частиц, м.

$$t_{oc} = \frac{h}{v_{oc}}, \quad (3)$$

где  $t_{oc}$  – время осаждения частицы, с;  $h$  – высота столба жидкости, м;  $v_{oc}$  – скорость осаждения частиц в суспензии, м/с

Согласно полученным данным, скорость осаждения частиц с  $d_{cp}$  15 мкм составляет 0,00042 м/с, а время осаждения в столбе жидкости высотой 10 см должно было занять 21 с. Однако, исследуемые суспензии сохраняют высокую устойчивость к седиментации в течение минимум 3-х часов: дисперсность осветленной суспензии составляет 13,9...14,8 мкм (рис. 1).

Дисперсионному взаимодействию твердых частиц в жидкой среде способствует ряд факторов – размер, концентрация, полидисперсность частиц, неизоэдрическая (вытянутая, плоская, разветвлённая) форма частиц, заряд поверхности, отсутствие сольватной оболочки [7]. Перемешивание жидких сред применяют при приготовлении суспензий, в частности, для равномерного распределения твердых частиц в объеме жидкости. В результате постоянно трения частиц друг о друга, жидких слоев о частицы, жидких слоев друг о друга происходит увеличение заряда поверхности. Чем выше заряд частиц, тем сильнее будут работать силы отталкивания между частицами. При этом согласно гидродинамическим законам сила внутреннего трения между соседними слоями жидкости тем больше, чем больше площадь поверхности соприкосновения слоев [8]. Очевидно, что площадь соприкосновения будет больше у частиц с развитой (необтекаемой) формой частиц. Поэтому для исследуемых частиц, имеющих развитую морфологию характерна высокая седиментационная устойчивость.

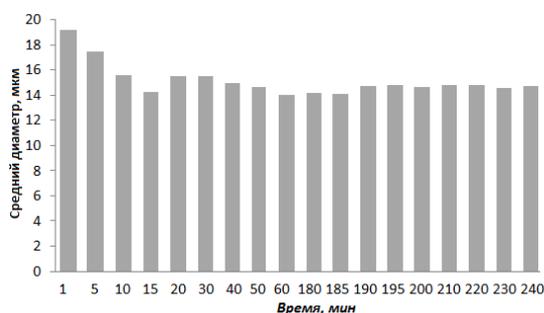


Рис. 1. Изменение среднего размера частиц в суспензии с течением времени.

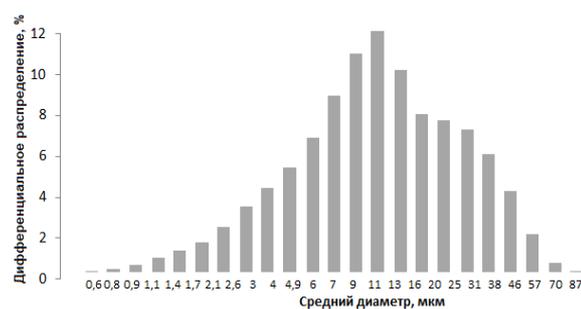


Рис. 2. Дифференциальное распределение частиц в дисперсии.

Таким образом, наноструктурные порошки  $Al_2O_3$  при попадании в водные дисперсионные среды способны образовывать седиментационно устойчивые суспензии.

Полученные данные можно использовать для описания поведения несферических частиц, имеющих один аэродинамический диаметр (А.Д.), но имеющих разные размеры. Беря во внимание механизмы и литературные данные о миграции частиц в респираторном тракте [9] и данные о дисперсности образующихся суспензий на основе нанопорошка  $Al_2O_3$ , можно предположить, что 82% частиц/агрегатов (А.Д. > 5 мкм) будут осаждаться в верхних дыхательных путях (носовая область и трахеи), 14 % частиц смогут пройти в более глубокие области дыхательных путей. Фракция частиц с А.Д. < 2,5 мкм (около 4 %), не осаждаемая в течение нескольких часов, может пройти до альвеолярной области. Факт образования стабильных дисперсий говорит о высокой вероятности сделанных выводов.

### Список литературы

1. Мировой рынок нанопорошков в 2003-2009 годах // Маркетинговые отчеты Abercade Consulting Электронный ресурс: <http://abercade.ru/research/reports/3831.html>
2. Mohammed Sadiq I. , Pakrashi S., Chandrasekaran N. and Mukherjee A. Studies on toxicity of aluminum oxide ( $Al_2O_3$ ) nanoparticles to microalgae species: *Scenedesmus* sp. and *Chlorella* sp. // *Journal of nanoparticle research*. – 2011. – vol.13 - №.8, – p. 3287–3299.
3. Zhu X., Zhu L., Chen Y. and Tian S. Acute toxicities of six manufactured suspensions to *Daphnia magna* // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2009. – vol. 11. – p. 67–75.
4. Colvin V. The potential environmental impact of engineered nanomaterials// *Nature Biotechnology* – 2003 - vol. 21 – p. 1166-1170
5. Buffle J. The key role of environmental colloids of nanoparticles for sustainability of life // *Environment and Chemistry*. – 2006. – vol.3. – p.155-158.
6. Oberdörster G., et al. Nanotoxicology: An Emerging Discipline InVving from Studies of Ultrafine Particles // *Environmental Health Perspectives*. – 2005. – vol.113. – № 7. – p.823-839.
7. Handy R. D., Kammer F. von der, Lead J. R., Hasselov M., Owen R., Crane M. The ecotoxicology and chemistry of manufactured nanoparticles // *Ecotoxicology*. – 2008. – №.17. – p. 287-314
8. Сивухин Д.В. Общий курс физики. В 5 т. Том II. Термодинамика и молекулярная физика. 5-е изд., испр. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. – 544 с.
9. Oberdörster G., et al. Nanotoxicology: An Emerging Discipline InVving from Studies of Ultrafine Particles // *Environmental Health Perspectives*. – 2005. – vol.113. – № 7. – p.823-839.

**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ КРУЧЕНИЯ ПОД  
КВАЗИГИДРОСТАТИЧЕСКИМ ДАВЛЕНИЕМ НА СТРУКТУРУ И  
МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ 06МБФ**

*В.С. Кошовкина, студент гр.0Б01, Г.Г. Майер, к.ф.-м.н., Е.Г. Астафурова, к.ф.-м.н.,  
доцент*

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050*

*Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,  
Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634021, (3822)-286-961*

E-mail: [koshovkina\\_vs@mail.ru](mailto:koshovkina_vs@mail.ru)

В настоящее время большое внимание исследователей направлено на изучение влияния методов интенсивной пластической деформации (ИПД) на структуру и свойства чистых металлов и их сплавов [1-2]. Это продиктовано необходимостью повышения прочностных характеристик конструкционных и функциональных материалов и эффективного использования природных (рудных) ресурсов.

Создание методами ИПД высокопрочных материалов на основе промышленных образцов конструкционных низкоуглеродистых сталей является актуальным направлением физического материаловедения и имеет перспективу практического применения. ИПД сталей позволяет значительно расширить класс конструкционных материалов благодаря созданию повышенных прочностных свойств в них. Работ посвященных ИПД сталей немного, и это связано, во-первых, с технологическими трудностями проведения деформационных обработок сталей, масштабирования образцов и сохранения оснастки во время деформирования. Во-вторых, это обусловлено сложностью интерпретации многочисленных структурно-фазовых превращений в легированных системах. Цель данной работы – исследовать закономерности влияния температуры кручения под квазигидростатическим давлением на структуру и механические свойства низкоуглеродистой стали.

В работе исследовали сталь 06МБФ (Fe-0,1Mo-0,6Mn-0,8Cr-0,2Ni-0,3Si-0,2Cu-0,1V-0,06Nb-0,09C) в исходно ферритном состоянии. Стальные заготовки закаливали от 920°C (30 мин.), затем проводили высокий отпуск (улучшение) при температуре 670°C (1 час). После этого сталь подвергали интенсивной пластической деформацией методом кручения под квазигидростатическим давлением (КГД) на наковальнях Бриджмена. Деформацию проводили при давлении 4 ГПа при температурах  $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  на пять полных оборотов. После КГД получали диски диаметром 10 мм и толщиной 0,26 мм.

Исследование структуры проводили с помощью электронного просвечивающего микроскопа Technai G2 FEI при ускоряющем напряжении 200 кВ. Средний размер зерна рассчитывали методом секущих по темнопольным электронно-микроскопическим изображениям, полученным в рефлексах феррита. Механические свойства стали до и после ИПД оценивали путем измерения микротвердости по методу Виккерса с использованием микротвердомера Duramin 5, при нагрузке на индентор 200 г. За среднее значение микротвердости брали значение, измеренное на середине радиуса диска. Для анализа однородности структуры стали после КГД микротвердость измеряли вдоль диаметра образца с

шагом 0,2 мм. Рентгеновские исследования выполняли на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 (с монохроматором) с использованием  $\text{Cu K}\alpha$  излучения.

На рисунке 1 представлены электронно-микроскопические изображения структуры стали 06МБФ в исходном состоянии. Отпуск стали привел к распаду мартенсита, образованного после закалки, формированию глобулярного феррита с размером зерна 2,4 мкм и феррита, унаследовавшего морфологию пакетного мартенсита, с толщиной пластин  $\sim 0,4$  мкм. Детальное описание исходной структуры образцов приведено в работе [3].

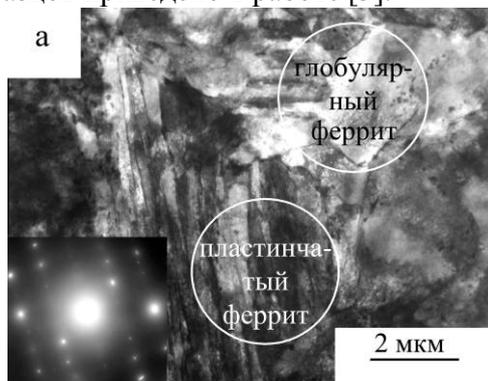
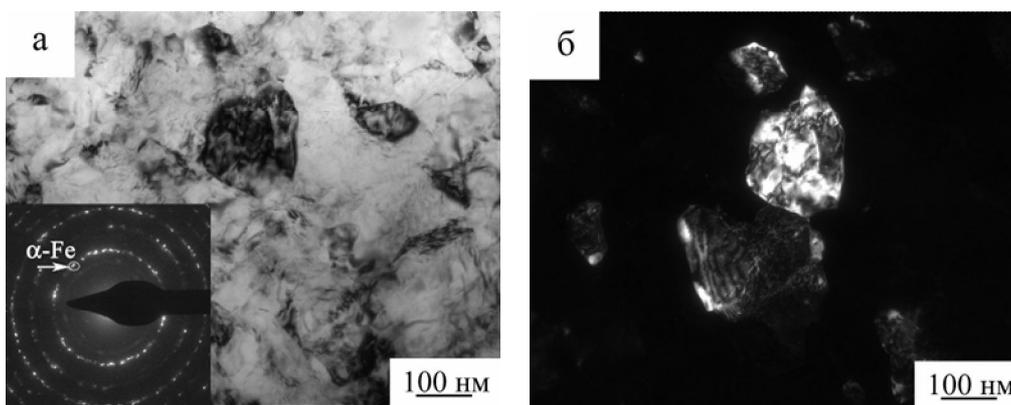


Рис.1. Электронно-микроскопическое изображение структуры стали 06МБФ в исходном состоянии

КГД исследуемой стали при температурах 20°C и 450°C приводит к формированию нанокристаллической структуры (рис. 2). Анализ темнопольных изображений (рис. 2 б, г) показывает, что средний размер элементов зеренно-субзеренной структуры, составляет  $\sim 100$  нм. Границы элементов структуры размытые, наблюдается большое количество конкурвов экстинкции, значительные азимутальные размытия рефлексов на электронограммах, все это свидетельствует о высоком уровне внутренних напряжений в зернах. Электронограммы для данных структур после КГД носят кольцевой характер (рис. 2 а, в, вклейки). На кольцах электронограмм хорошо различимы отдельные рефлексы, их равномерное распределение по кольцу свидетельствует о наличии высокоугловых разориентировок между структурными элементами, с которых получена электронограмма.



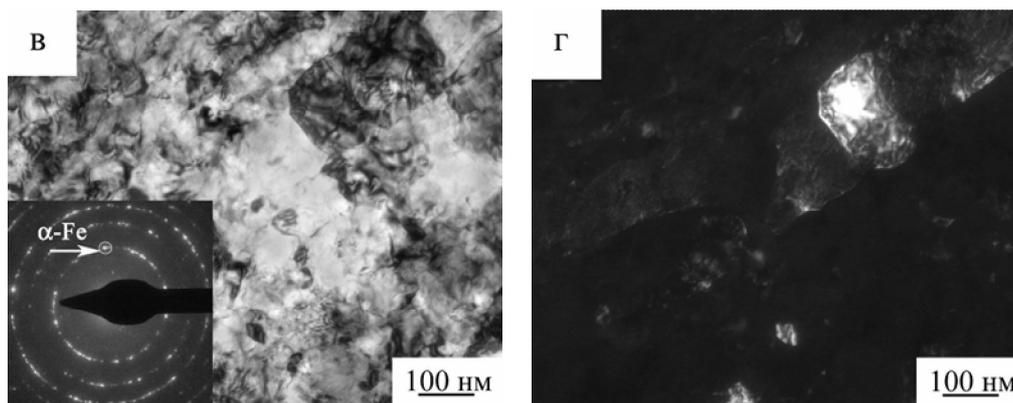


Рис.2. Электронно-микроскопические изображения структуры стали 06МБФ после КГД при  $T_{\text{КГД}}=20\text{ }^{\circ}\text{C}$  (а, б) и  $T_{\text{КГД}}=450\text{ }^{\circ}\text{C}$  (в, г): а) светлопольное изображение и микродифракционная картина; б) темнопольное изображение к (а); в) светлопольное изображение и микродифракционная картина; г) темнопольное изображение к (в). Темнопольные изображения структуры стали получены в рефлексе  $\alpha\text{-Fe}$  (указаны стрелками на микродифракционных картинах). Микродифракционные картины сняты с участка фольги площадью  $S=0,95\text{ мкм}^2$

Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что КГД вызывает уменьшение интенсивности и увеличение ширины рентгеновских линий. Значения микродеформации кристаллической решетки составляют  $\Delta d/d=2,0 \times 10^{-4}$  в исходном состоянии и достигают значений  $3,4 \times 10^{-3}$  ( $T_{\text{КГД}}=20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ),  $3,8 \times 10^{-3}$  ( $T_{\text{КГД}}=450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) после КГД. Область когерентного рассеяния составляет 40-50 нм после кручения.

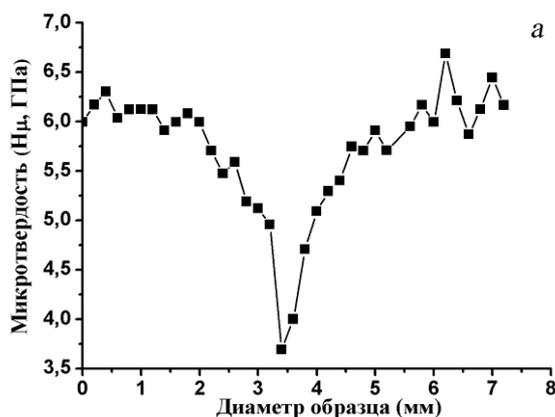


Рис.3. Распределение микротвердости по диаметру образца стали 06МБФ после КГД ( $T_{\text{КГД}}=20\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

Исследование механических свойств стали 06МБФ показало, что ИПД приводит к повышению средних значений микротвердости в 3 раза: до 6 ГПа ( $T_{\text{КГД}}=20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) и до 5,7 ГПа ( $T_{\text{КГД}}=450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), в исходном состоянии – 2 ГПа. На рисунке 3 представлены распределения значений микротвердости вдоль диаметра дисков из стали 06МБФ после КГД при  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Микротвердость в центральной части образца существенно ниже, чем на периферии. С удалением от центра микротвердость резко повышается, что свидетельствует о формировании неоднородной структуры стали 06МБФ при КГД. Характер распределения

микротвердости по образцу для стали 06МБФ, деформированной при разных температурах, носит аналогичный характер, т.е. не зависит от температуры кручения. Такая неоднородность достаточно часто наблюдается в материалах, деформированных методом КГД в наковальнях Бриджмена, и обусловлена зависимостью степени деформации  $\epsilon$  при КГД от расстояния от центра диска  $r$ :  $\epsilon \sim \ln r$  [1,4].

Таким образом, температура кручения в исследуемом интервале ( $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) слабо влияет на прочностные характеристики и размер элементов зеренно-субзеренной структуры стали 06МБФ, определенный по темнопольным электронно-

микроскопическим изображениям. КГД при температурах 20°C и 450°C приводит к формированию нанокристаллической структуры с близким размером структурных элементов ~ 100 нм и высокими значениями микротвердости 5,7-6,0 ГПа. Установлено формирование неоднородной структуры в стали 06МБФ в зависимости от расстояний от центра дисков после КГД.

Авторы работы выражают благодарность аспиранту Тукаевой М.С. за помощь в проведении рентгеноструктурных исследований. Работа выполнена с использованием оборудования Томского материаловедческого центра коллективного пользования и Новосибирского государственного технического университета. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке ФЦП Кадры (соглашение 8749 от 01.10.2012 г.).

#### Список литературы

1. Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные металлические материалы. М.: ИКЦ Академкнига, 2007. – 398 с.
2. Носкова Н.И., Мулюков Р.Р. Субмикрокристаллические и нанокристаллические металлы и сплавы. – Екатеринбург: УрО РАН, 2003. – 279с.
3. Астафурова Е.Г., Захарова Г.Г., Найденкин Е.В., Рааб Г.И., Одесский П.Д., Добаткин С.В. Особенности микроструктуры и механическое поведение стали 06МБФ после равноканального углового прессования/ Письма о материалах, 2011, Т.1, С.198-202.
4. Zhilyaev A.P., Langdon T.G. Using high-pressure torsion for metal processing: Fundamentals and applications/ Progress in Materials Science, 2008, V. 53, P. 893–979.

#### ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕМЕНТОВ СТРУКТУРЫ В СВЕРХПРОВОДЯЩЕМ КАБЕЛЕ НА ОСНОВЕ СПЛАВА Nb-Ti

*Г.В. Шляхова, к.т.н., доц., С.А. Баранникова, д.ф.-м.н., проф., Ю.А. Мальцев, студент гр. 10002*

*Томский государственный университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,36,*

*Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,*

*634021, г.Томск, пр. Академический, 2/4,*

*Северский технологический институт НИЯУ МИФИ, 636036,*

*г.Северск, пр. Коммунистический, д.65.*

*тел.(3822)-286-923*

*E-mail: bsa@ispms.tsc.ru*

Практика использования сверхпроводников позволяет решить ряд важных технических проблем в тех областях техники, где применение традиционных электротехнических материалов экономически нецелесообразно или принципиально невозможно. Сплав Nb-Ti в течение последних сорока лет занимает особое положение в технике прикладной сверхпроводимости. Существенная часть научной

информации в этой области получена в работах, посвященных исследованию изменений характеристик сверхпроводимости материалов при модификации структурного состояния посредством температурно-силовых воздействий [1-3]. Конструкция сверхпроводящего кабеля состоит из нескольких тысяч сверхпроводящих жил диаметром 2...5 мкм, фиксируемых медной матрицей (рис. 1). К таким кабелям предъявляются высокие требования, наиболее важными из которых являются величина и стабильность критических параметров, стабильность токовых характеристик, безобрывность сверхпроводящих волокон (жил), их структурная однородность по длине провода и малые отклонения от геометрических размеров поперечного сечения.

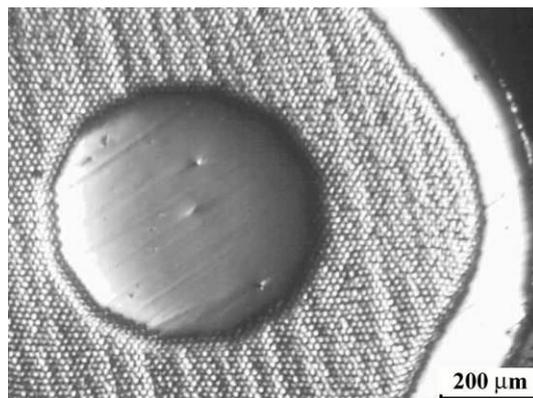


Рис. 1. Поперечное сечение кабеля технических сверхпроводников Nb-Ti

При производстве сверхпроводящего кабеля наиболее ответственным этапом является волочение, в ходе которого композиционная заготовка деформируется в холодную от  $\varnothing 60...70$  мм до  $\varnothing 0,1...1,0$  мм. По этим причинам настоящая работа ориентирована на анализ влияния холодной деформации волочением на структуру многожильного сверхпроводника на основе сплава Nb-Ti.

Структура многожильного сверхпроводника на основе сплава Nb-47,5 мас.%Ti при деформации волочением исследовалась на промежуточной стадии производства сверхпроводящего кабеля при переходе  $\varnothing 1,3 \rightarrow \varnothing 1,2$  мм в поперечном сечении. Для анализа состава и структуры композитного многожильного провода использовались несколько методик, обеспечивающих необходимое пространственное разрешение: оптическая микроскопия (Neophot-21 и Olympus GX 71), растровая электронная микроскопия (Philips SEM 515) и атомно-силовая микроскопия (Solver PH47-PRO) с использованием контактного метода. Сущность метода заключается в том, что колеблющееся острие зонда находится настолько близко к поверхности, что оно слегка «стучит» по поверхности образца при сканировании, контактируя с поверхностью в нижней части своего размаха. Изгиб кантилевера отражает отталкивающую силу и используется непосредственно, в системе обратной связи для отображения рельефа поверхности.

Металлографические исследования поперечных сечений проводников на оптическом микроскопе показали, что сильнее всего продеформированы волокна Nb-Ti в промежуточном слое со стороны внешней поверхности, в результате чего волокна имеют «расплюснутый» вид. Обнаружена зона локализации пластической деформации в промежуточном слое со стороны внутренней поверхности в виде дефекта в местах обрыва волокон Nb-Ti многожильного сверхпроводника (рис. 2).

Для более детального рассмотрения структуры и определения параметров структуры трехслойного триметаллического композита технических многожильных сверхпроводников на основе ниобий-титанового сплава в условиях интенсивных пластических деформаций (размеры зерен и субзерен) был применен метод атомно-силовой микроскопии (АСМ). Изучали топографию поверхности шлифов в поперечных сечениях контактным методом. Анализ АСМ показал, что в промежуточном слое со стороны внутренней поверхности проводника все волокна Nb-Ti имеют округлую форму и их средний диаметр составил  $\sim 10$  мкм (рис. 3 а). Иная картина наблюдается в промежуточном слое со стороны внешней поверхности проводника. Здесь все волокна вытянутые, «расплющенные» вдоль направления деформации и имеют ромбическую форму с диагоналями  $\sim 13$  и  $11$  мкм соответственно (рис. 3 б).

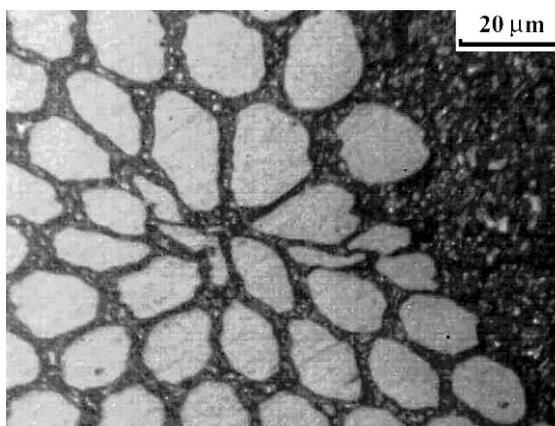


Рис.2. Зона локализации пластической деформации

В результате интенсивной пластической деформации медь в сердечнике в поперечном сечении проводника приобрела структурную неоднородность, находится в наноструктурном состоянии и представляет собой чередование как отдельно стоящих крупнозернистых и мелкозернистых нанозерен, так и образующих часто целые конгломераты, содержащие до 8 зерен. Все зерна преимущественно округлой или слегка вытянутой формы со средним размером 800 нм. Сильнее всего деформирование меди в сердечнике произошло по границе сердечник - промежуточный слой проводника. В этом случае обнаружена неоднородность структуры зерен, и средний размер зерен составил  $\sim 855$  нм. Между волокнами в матрице медь представлена равноосными зернами преимущественно сферической формы со средним размером 800 нм.

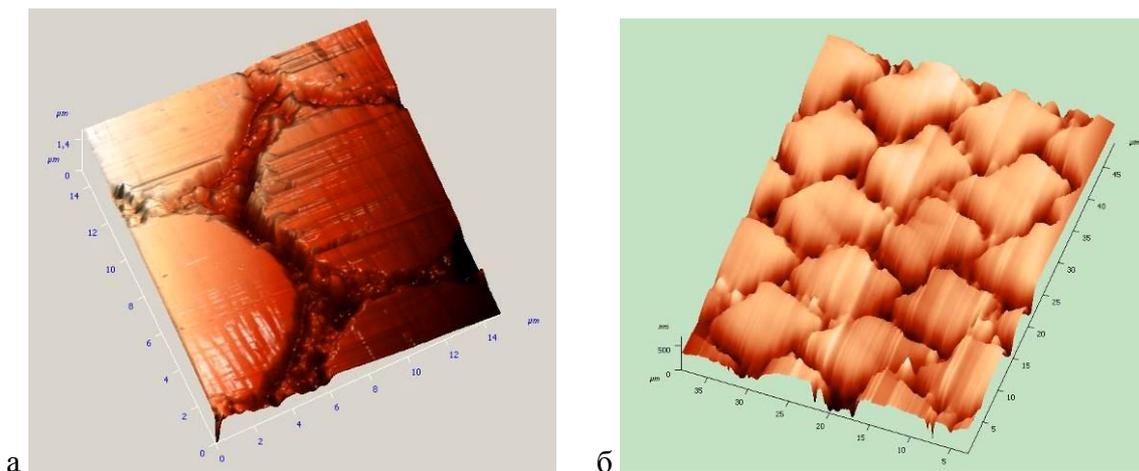


Рис.3. Топография внутренней (а) и внешней (б) поверхностей проводника

Вокруг волокон Nb-Ti, размещенных в медной матрице, обнаружен диффузионный Nb барьер, который отчетливо проявляется в виде выступов рельефа в зоне сопряжения жилы с матрицей. На профилограмме, построенной методом секущих, ниобиевый барьер обнаруживается по высокоамплитудным максимумам шириной до 250...260 нм, разделенных низкоамплитудными линиями рельефа для волокон Nb-Ti и медной матрицы. На фоне гладкого рельефа волокон Nb-Ti и медной матрицы выявляется высокоамплитудный ниобиевый барьер (рис. 4).

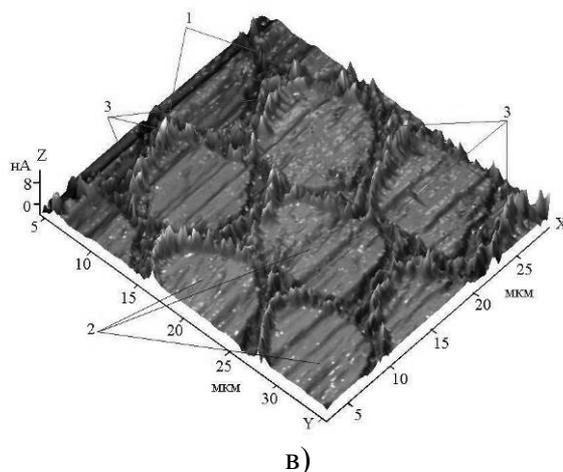


Рис. 4. Ниобиевый барьер вокруг Nb-Ti волокон в матрице проводника; 3D изображение: 1 – медная матрица, 2 – волокна Nb-Ti; 3 – ниобиевый барьер

Топография поперечного сечения в месте обрыва проводника показала, что в зоне обрыва в области, прилегающей к сердечнику близлежащие волокна Nb-Ti стянулись в одну зону локализации деформации. В месте обрыва проводника в матрице промежуточного слоя между волокнами средний размер зерна меди составил 900 нм.

Токонесущую способность Nb-Ti сверхпроводящего провода повышают несколькими путями. Во-первых, благодаря увеличению количества NbTi волокон в заготовке. Во-вторых, путем доработки конструкции ниобиевых барьеров. Зоны локализации пластической деформации в местах разрыва волокон Nb-Ti, обнаруженные в настоящей работе, расположены в области, прилегающей к

медному сердечнику. Это указывает на неравномерность степени деформации первого и последующих слоев Nb-Ti волокон от границы «медный сердечник» - «промежуточный слой волокон Nb-Ti в медной матрице».

В основе подходов, традиционно используемых при анализе ресурса пластичности технических сверхпроводников на основе сплава Nb-Ti, лежит представление о равномерности и однородности пластической деформации, что не соответствует современным представлениям. Экспериментальные данные о природе пластической деформации показывают, что присущая ей с самого начала деформирования неоднородность может приводить к раннему формированию одного или нескольких устойчивых очагов локализации пластического течения и в дальнейшем к обрыву жилы. Предпринятые в последнее время детальные исследования макролокализации деформации позволили установить однозначное соответствие между законом пластического течения на данном участке деформационной кривой и типом пространственно-временного распределения компонент тензора пластической дисторсии [4]. Эти факты должны приниматься во внимание при разработке технологии холодной деформации волочением до получения сверхпроводниковых жил требуемых размеров.

Таким образом, при анализе влияния деформации волочением на структуру многожильного сверхпроводника на основе сплава Nb-Ti обнаружены следующие особенности:

- в месте обрыва проводника выявлены зоны локализации деформации, в которых близлежащие волокна Nb-Ti имеют неправильную форму;
- обнаружено изменение размеров и формы волокон Nb-Ti в промежуточном слое в бездефектной области; на границе с медным сердечником волокна имеют округлую форму со средним диаметром ~ 10 мкм, на границе с медной оболочкой волокна имеют ромбическую форму с диагоналями ~ 13 и 11 мкм;
- в результате интенсивной пластической деформации медь в элементах кабеля приобретает субмикроструктурную структуру со средним размером: в сердечнике ~800 нм, в промежуточном слое между волокнами в матрице ~800 нм, в месте обрыва проводника в промежуточном слое между волокнами в матрице ~850 нм, в оболочке ~1050 нм;
- выявлен диффузионный Nb барьер вокруг волокон Nb-Ti, размещенных в медной матрице, шириной ~ 250 нм в бездефектной области и в зоне локализации пластической деформации;
- наблюдалось изменение формы и химического состава волокон Nb-Ti в промежуточном слое: в бездефектной области все волокна Nb-Ti имеют округлую форму и состав 35,66 ат.% Nb и 63,07 ат.% Ti, в области обрыва проводника волокна имеют правильную форму и химический состав 35,57 ат.% Nb и 63,33 ат.% Ti.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований по проекту 11-08-00237-а.

#### Список литературы

1. Kozlenkova N., Vedernikov G., Shikov A. et al. Study on  $I_c(T, B)$  for the Nb-Ti Strand Intended for ITER PF Insert Coil // IEEE Trans. Appl. Supercond. - 2004. - V. 14. - No. 2. - P. 1028-1030.
2. Lee P.J., Larbalestier D.C. Development of nanometer scale structures in composites of Nb-Ti and their effect on the superconducting critical current density // Acta Metall. - 1987. - V. 35. - No. 10. - P. 2523-2536.

3. Черный О.В., Тихинский Г.Ф., Сторожилов Г.Е. и др. Ниобий-титановые сверхпроводники с высокой токонесущей способностью // Сверхпроводимость: Физика, химия, техника. – 1991. - Т. 4. - № 8. - С.1617-1623.
4. Зуев Л.Б., Данилов В.И., Баранникова С.А. Физика макролокализации пластического течения. – Новосибирск: Наука, 2008. - 327 с.

## ТЕХНОЛОГИЯ И СВОЙСТВА ТОЛСТОПЛЁНОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНА

*С.В. Мелентьев, аспирант, О.Г. Волокитин, к.т.н., доц., Т.Д. Малиновская, д.х.н., проф.*

*Томский государственный архитектурно-строительный университет,  
634003, г. Томск, пл. Соляная, 2, тел.(3822)-659-942  
E-mail: [sergey.melentev.88@mail.ru](mailto:sergey.melentev.88@mail.ru)*

Среди лакокрасочных материалов (ЛКМ) более 30 лет находят применение полиуретановые материалы, в наибольшей степени соответствующие требованиям, предъявляемым к антикоррозионным ЛКМ, обеспечивающим защиту металла в атмосферных условиях. Их применяют для окрашивания различного вида техники, мостов, эстакад, химических установок и др. По темпам прироста потребления полиуретановые ЛКМ почти вдвое опережают все другие виды ЛКМ. Согласно прогнозам специалистов, в ближайшем будущем спрос на полиуретановые ЛКМ будет расти в среднем на 4-6% в год. Рост популярности полиуретановых ЛКМ вполне объясним, так как покрытия на их основе отличаются исключительно высокими качествами. Они характеризуются быстрой сушкой, атмосферо-, водо-, хим-, абразиво-, морозо- и термостойкостью, обладают превосходной адгезией к различным подложкам, включая металл, древесину, пластмассу, бетон и т.д. Что касается экономичности полиуретановых ЛКМ, то в этом вопросе у специалистов нет единого мнения. В значительной мере этот показатель определяется стоимостью исходного сырья: гидроксилсодержащих олигомеров и изоцианатов. В качестве первых применяют полиолы и гидроксилированные акрилаты, полиэферы, эпоксины, алкиды, винильные соединения и т.д.

В настоящей работе изучаются свойства полиуретановых лакокрасочных материалов, в качестве пигментов в которых предлагается использовать электропроводящие частицы технического углерода и графита. Такие материалы могут быть использованы в качестве тепловыделяющих покрытий в конструкциях различных обогревателей. Так в работе [1] нами предложена технология изготовления тепловыделяющего толстоплёночного материала на металлической поверхности термопалубки с использованием в качестве связующего двухкомпонентных полиуретановых лаков марок GLOSS и Kontracid D3010, широко представленные на российском рынке и обладающие высокой тепло-, водо-, атмосферостойкостью, хорошей адгезией практически к любым материалам. В качестве токопроводящего наполнителя в таких покрытиях были использованы углеродные частицы (сажа или графит) [2]. Так как рабочие температуры таких

покрытий в процессе эксплуатации достигают 80 °С, необходимо, чтобы они были термостабильны при повышенных температурах. В связи с этим целью настоящей работы было установление температуры стабилизирующего отжига, после которого структура полиуретановых лаков GLOSS и Kontracid D3010, а, следовательно, и их свойства остаются неизменными при длительной эксплуатации при температурах до 80 °С. Для выяснения влияния термической обработки на процессы структурирования покрытий были записаны и представлены на рис. 1, 2, 3, 4 ДСК-ТГ кривые, снятые на приборе синхронного ТГ-ДТА/ДСК термического и масс-спектрометрического анализа STA 409 PC, после процесса отверждения, предлагаемого в технических условиях для лаков GLOSS и Kontracid D3010 (7 суток при 23 °С на воздухе), а также после термообработок до 120 °С. Из анализа ДСК-ТГ кривых следует, что декомпозиция полиуретановых покрытий начинается с температуры 170 °С и усиливается после 200 °С. Согласно масс-спектрометрическим данным декомпозиция приводит к образованию первичного амина, олефина и диоксида углерода из-за разрушения полимерных

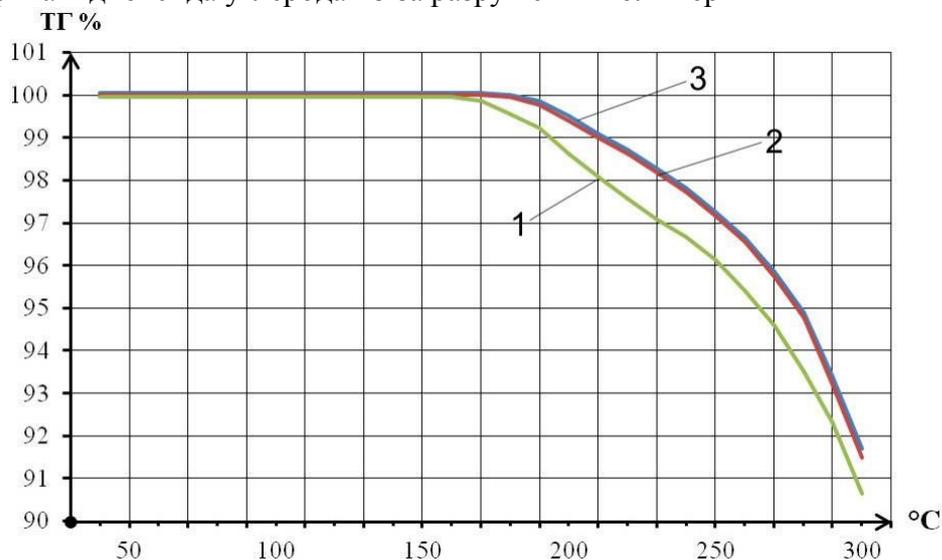


Рис. 1. ТГ кривые отверждённых полиуретановых связующих GLOSS: 1 - без термообработки; 2 - после термообработки при 100 °С 1 час; 3 - после термообработки при 120 °С 2 часа

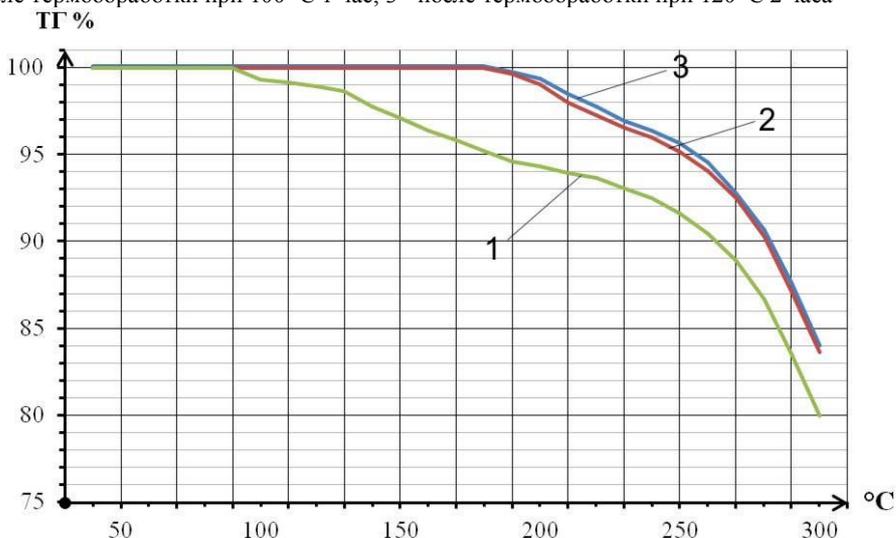


Рис. 2. ТГ кривые отверждённых полиуретановых связующих Kontracid D3010: 1 - без термообработки; 2 - после термообработки при 100 °С 1 час; 3 - после термообработки при 120 °С 2 часа

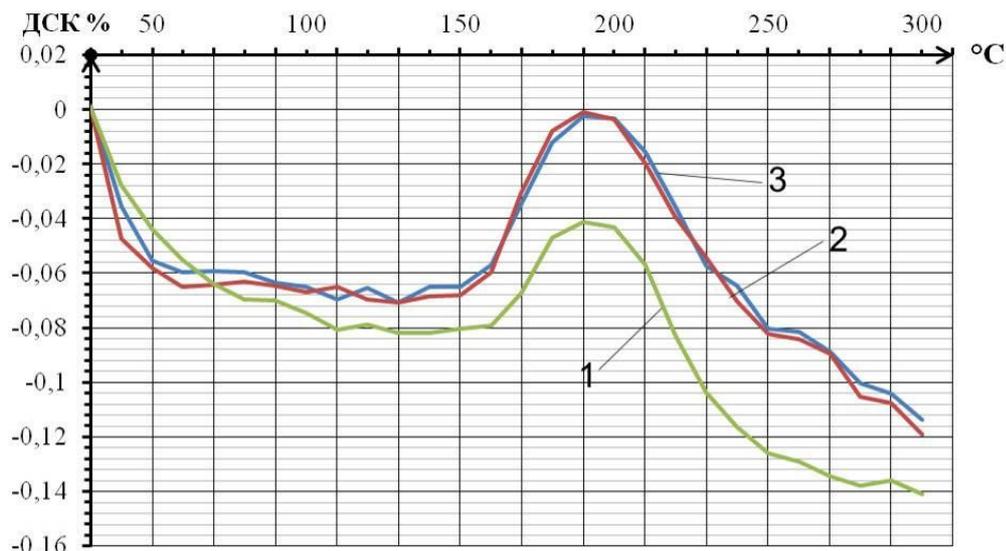


Рис. 3. ДСК кривые отверждённых полиуретановых связующих GLOSS: 1 - без термообработки; 2 – после термообработки при 100 °С 1 час; 3 - после термообработки при 120 °С 2 часа

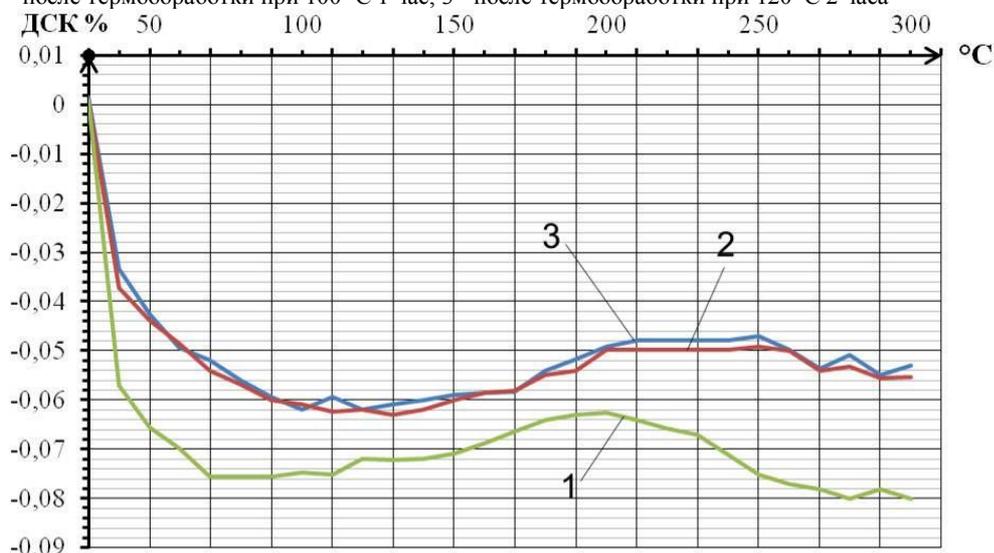


Рис. 4. ДСК кривые отверждённых полиуретановых связующих Kontracid D3010: 1 - без термообработки; 2 – после термообработки при 100 °С 1 час; 3 - после термообработки при 120 °С 2 часа

цепей и последующих вторичных реакций. При этом для покрытий, высушенных при комнатной температуре, потеря массы начинается при более низких температурах, например для Kontracid D3010 – при 100 °С. Наличие эндотермических пиков в районе 80 °С связывают с разрушением водородных связей уретан – гибкий блок, а в районе 150 °С - уретан – уретановых водородных связей [3]. Однако, наличие широкого экзотермического пика с максимумом при 193 °С на ДСК кривой для лака GLOSS свидетельствует об образовании новых изоциануратных связей, вероятно из - за наличия в этом лаке непрореагировавших изоцианатных групп присутствовавших в избытке в рецептуре лака. Об этом свидетельствуют ИК спектры пропускания (рис. 5, 6), снятые на приборе ИК - Фурье спектрометр Tensor 27, после процесса отверждения, предлагаемого в технических условиях для лаков GLOSS и Kontracid D3010 (7 суток при 23 °С на воздухе), а также после термообработок до 120 °С. Из ИК спектров следует, что

после сушки при 23 °С наблюдаются характеристические полосы поглощения изоцианатных групп на длине волны 2280 см<sup>-1</sup>, а также - полосы поглощения на длинах волн 3350 см<sup>-1</sup> (νNH), 1240 см<sup>-1</sup> (νCH), 1540 см<sup>-1</sup> (νNH), 1720 см<sup>-1</sup> (νC=O), характерные для NH – уретановой группы [3]. Присутствие этих групп согласуется с результатами ЯМР, полученных нами при определении составов используемых

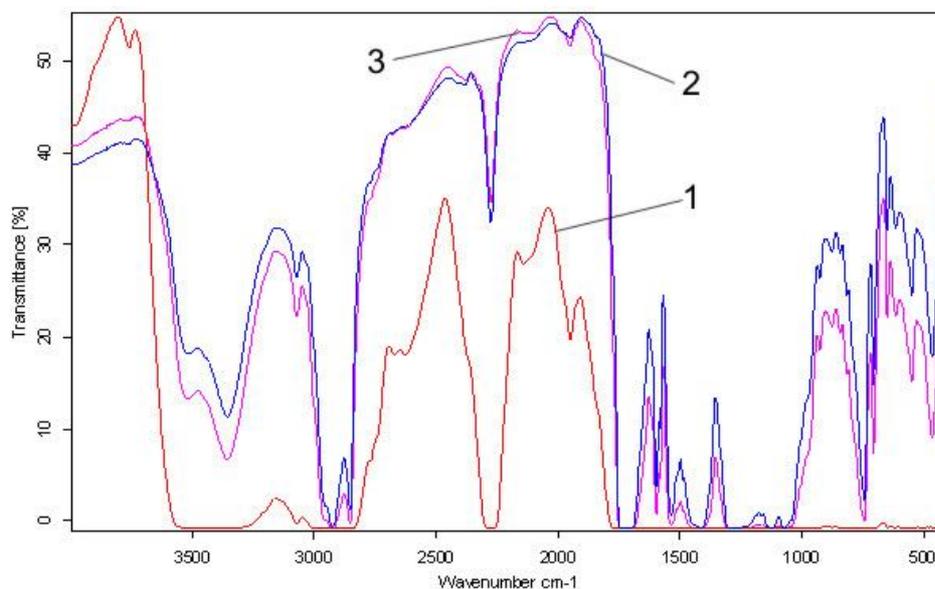


Рис. 5. ИК спектры отверждённых полиуретановых связующих GLOSS: 1 - без термообработки; 2 – после термообработки при 100 °С 1 час; 3 - после термообработки при 120 °С 2 часа

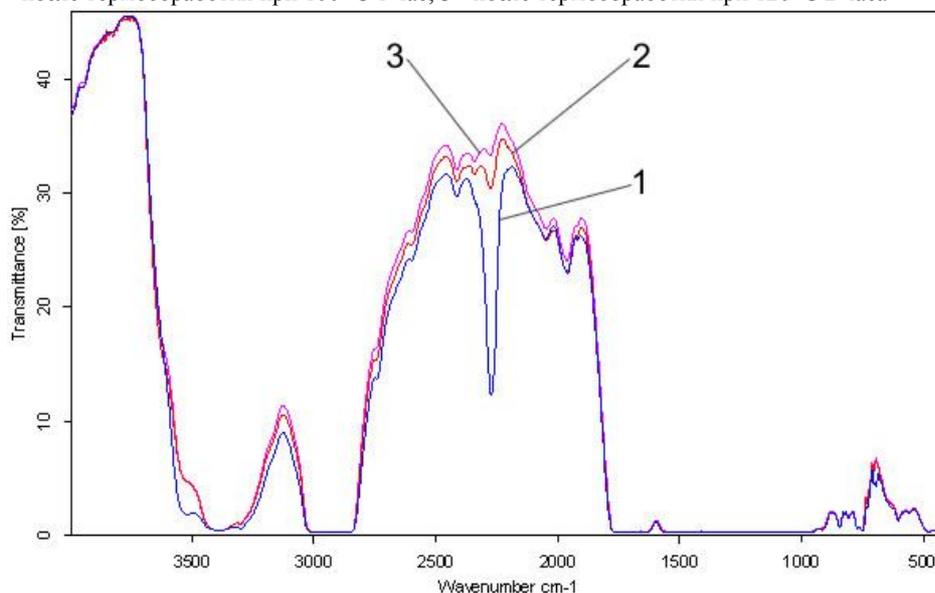


Рис. 6. ИК спектры отверждённых полиуретановых связующих Kontracid D3010: 1 - без термообработки; 2 – после термообработки при 100 °С 1 час; 3 - после термообработки при 120 °С 2 часа

лаков. Было установлено, что в лаке Kontracid D3010 в качестве предполимера используется алкидные олигомеры, а в качестве отвердителя - полиизоцианатбиурет. В лаке GLOSS предполимером является изофоронилдиизоцианат, а алкидные олигомеры - отвердителем. Поэтому для лака Kontracid D3010 пики поглощения изоцианатных групп на ИК спектрах менее интенсивны. Наличие NH – уретановой группы связано с тем, что

плёнкообразование при применении двухкомпонентных лаков осуществляется в результате взаимодействия гидроксильных и изоцианатных групп компонентов с образованием поперечных уретановых связей. При термической обработке полоса поглощения изоцианатных групп на длине волны  $2280\text{ см}^{-1}$  уменьшается при увеличении температуры по мере того как эти группы блокируются в процессе образования полиуретана. При этом для лака GLOSS даже после термообработки при  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  эта полоса остаётся, что свидетельствует о непрореагировавших изоцианатных группах, вероятно присутствовавших в избытке в рецептуре лака. Для лака Kontracid D3010 при термообработке  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  эта полоса практически исчезает. Таким образом при сравнении ИК спектров лаков GLOSS и Kontracid D3010 можно утверждать, что наиболее глубоко реакция между гидроксильными и изоцианатными группами осуществляется в условиях термообработки при  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  и для лака Kontracid D3010 и, следовательно, можно предположить, что композиционное покрытие, изготовленное на основе этого лака при условии его отверждения при температуре  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ , будет являться более термостабильным.

Работа частично поддержана грантом Президента РФ МК-2330.2013.8

Работа частично поддержана стипендией Президента РФ СП-5397.2013.1

#### Список литературы

1. Пат. РФ №93851. МПК Е 04 G 9/10. Термоактивная опалубка с нанокпозиционным тепловыделяющим покрытием / Малиновская Т.Д. Мелентьев С.В. Рубанов А.В. Сарыков А.Ю.; опубл. 10.05.2010, Бюл. №13.
2. Мелентьев С.В., Малиновская Т.Д., Зависимость морфологии полиуретановых тепловыделяющих композиционных покрытий от природы углеродного наполнителя // Сборник материалов VIII Международной конференции студентов и молодых учёных «Перспективы развития фундаментальных наук». - Томск, 2011. – С. 295-300.
3. Шутова Ф.А. Композиционные материалы на основе полиуретанов // «Химия». - Москва, 1982. - С. 240.

## ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА ПРИ ДОБАВЛЕНИИ ПОЛИПРОПИЛЕНА

*Нгуен Суан Тьук, С.В. Панин, д.т.н., проф.  
Томский политехнический университет,  
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.  
E-mail: [thuc12@sibmail.com](mailto:thuc12@sibmail.com)*

### Введение

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ), обладая низким коэффициентом трения и высокой износостойкостью в сочетании с приемлемыми деформационно-прочностными характеристиками и хорошей технологичностью, широко исследуются и применяются в технике [1, 2]. Однако, в силу высокой длины полимерных цепей он имеет крайне низкий показатель текучести расплава, что не позволяет перерабатывать порошковый СВМПЭ традиционными для конструкционных пластиков методами, такими как литье под давлением, шнековая экструзия и др. Поиск путей повышения технологических свойств СВМПЭ без

заметного снижения его механико-триботехнических характеристик является актуальной научно-технической проблемой.

В данной работе сделана попытка повышения адгезионных свойств СВМПЭ к наполнителям путем введения полипропилена, в целях создания на его основе антифрикционных композитов.

#### Материал и методики исследований

В работе использовали СВМПЭ фирмы Ticona (GUR-2122) молекулярной массой 4,0 млн. и размером частиц 5-15 мкм, полипропилен марки ПП-21007 (ГОСТ 26996-86) с размером порошка 80-200 мкм. Образцы полимерных композитов получали горячим прессованием при давлении 10 МПа и температуре 200°C со скоростью последующего охлаждения 3-4°C/мин. Перемешивание порошков полимерного смеси СВМПЭ и наполнителей (полипропилена) проводили в планетарной шаровой мельнице MP/0,5\*4 с предварительным диспергированием компонент в ультразвуковой ванне. Оценку удельного давления экструдирования порошковых смесей проводили на плунжерном (поршневом) лабораторном экструдере UE-MSL.

Определение твердости по Шору Д проводили с помощью прибора «Instron 902». Износостойкость материалов при скольжении определяли по схеме «вал-колодка» с использованием машины трения СТМ-1. Изображения дорожек трения были исследованы с использованием оптического микроскопа «Carl Zeiss Stemi 2000-C» и площади дорожки трения были рассчитаны с помощью программного обеспечения «Rhinoseros, v 3». Механические свойства проводились с помощью разрывной машины «Instron 5582».

#### Результаты исследований.

В данной работе исследовали механические и триботехнические свойства композиций СВМПЭ с различным содержанием введенных в исходный порошковый полипропилен.

Зависимость площади дорожек трения от времени испытания приведена на рис. 1.

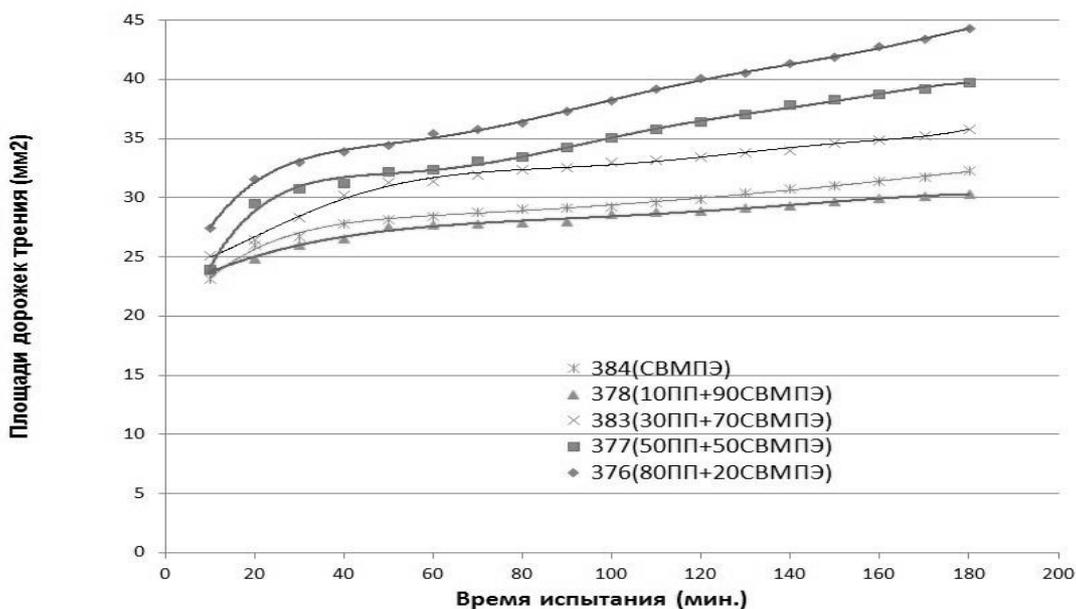


Рисунок 1. Зависимость площади дорожек трения от времени испытаний

Из рисунка следует, что площадь дорожек трения и интенсивность изнашивания образцов увеличиваются резко при большем содержании ПП.

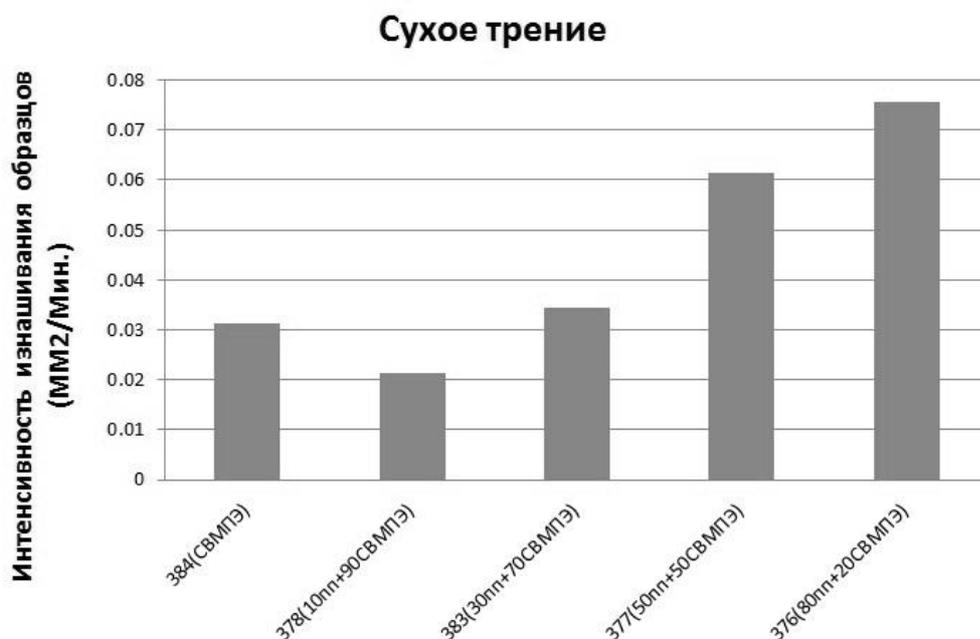


Рисунок 2. Интенсивность изнашивания образцов при введении ПП

Интенсивность изнашивания образцов в виде соответствующей диаграммы изображена на рис. 2.

Из рисунка видно, что при добавлении 10 мас. % ПП в матрицу из СВМПЭ, износостойкость повышается, кроме этого она снижается.

В табл. 1 приведены механические характеристики СВМПЭ с различным содержанием ПП. В результате исследований оказалось, что твёрдость такой композиции повышается существенно с увеличением содержания наполнителя.

Таблица 1

*Механические свойства СВМПЭ с добавкой ПП*

Материал	Плотность г/мм <sup>3</sup>	Твёрдость по Шору Д	Предел прочности МПа	Относительное удлинение, %
СВМПЭ	0,937	55,6	30,9	389,8
СВМПЭ + 10 мас.% ПП	0,934	57,5	24,7	205,7
СВМПЭ+ 30 мас.% ПП	0,94	58,9	22,4	35,8
СВМПЭ+ 50 мас.% ПП	0,92	60,5	23,4	26,1

СВМПЭ+ 80 мас.% ПП	0,915	65,4	27,1	18
-----------------------	-------	------	------	----

Предел прочности снижается резко при содержании до 30 мас. % ПП, при введении 80 мас. % ПП он незначительно изменяется.

Зависимость удлинения и предела прочности от содержания ПП в виде диаграммы показана на рис. 3 и на рис. 4.

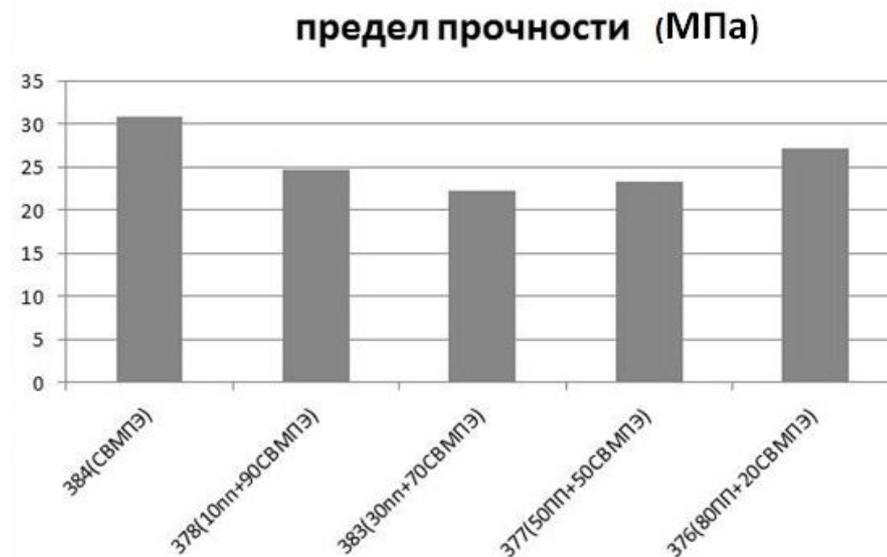


Рисунок 3. Зависимость предела прочности от содержания ПП.

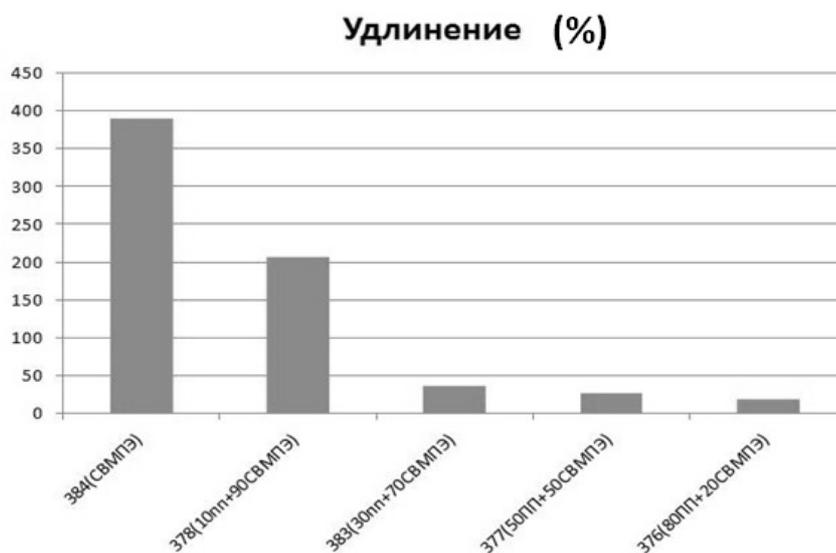


Рисунок 4. Зависимость удлинения от содержания ПП.

С добавкой наполнителя удлинение СВМПЭ снижается значительно с увеличением содержания ПП. При введении 80 мас.% ПП, удлинение снижется до 18 %.

### Заключение

На основе сравнения полученных результатов можно сделать следующие выводы:

1. Добавление ПП в матрицу из СВМПЭ с большим содержанием не позволяет повысить износостойкость. При добавлении 10 мас. % наполнителя приводит к повышению износостойкости в 1,5 раза.

2. При введении ПП, предел прочности СВМПЭ снижается, при добавлении 30 мас. % наполнителя он резко снижается и при наполнении 80 мас. % наполнителя он незначительно изменяется. Удлинение СВМПЭ снижается значительно с увеличением содержанием ПП, при введении 80 мас. % ПП снижается до 18 %.

#### Список литературы

1. Машков Ю.К., Овчар З.Н., Байбарацкая М.Ю., Мамаев О.А. Полимерные композиционные материалы в триботехнике. – М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2004. -262 с.
2. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учебн. пособие/ Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С. и др., под ред. А.А. Берлина.- СПб.: Профессия, 2008.- 560 с.
3. Прут Э.В., Зеленецкий А.Н. Химическая модификация и смешение полимеров в экструдере-реакторе // Успехи химии.- 2001 (70), №1, 72-87.
4. Панин В.Е., Панин С.В., Корниенко Л.А. и др. Влияние механической активации сверхвысокомолекулярного полиэтилена на его механические и триботехнические свойства // Трение и износ.- 2010(31), № 2, 13-19.

### ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАТОРОВ НА СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

*Нгуен Суан Тьук, С.В. Панин, д.т.н., проф.  
Томский политехнический университет,  
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.  
E-mail: [thuc12@sibmail.com](mailto:thuc12@sibmail.com)*

#### Введение

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) в ряду полимерных связующих занимает особое место благодаря высокому сопротивлению изнашиванию, низкому коэффициенту трения, химической стойкости и высокой ударной вязкости СВМПЭ все чаще используется в машиностроении в узлах трения деталей машин и механизмов. Основной проблемой при разработке СВМПЭ является низкая адгезионная способность [1,2].

Поиск путей повышения технологических свойств СВМПЭ без заметного снижения его механико-триботехнических характеристик является актуальной научно-технической проблемой.

В данной работе сделана попытка повышения адгезионных свойств СВМПЭ к модификаторам путем введения полиэтилена низкого давления, привитого стиролом малеинового ангидрида (ПЭНД-прив-СМА), полиэтилена низкого давления, привитого винилтриметоксисилоном (ПЭНД-прив-ВТМС), наночастиц  $Al_2O_3$  и микрочастиц  $AlO(OH)$  его основе антифрикционных композитов.

#### Материал и методики исследований

В работе использовали СВМПЭ фирмы Ticona (GUR-2122) молекулярной массой 4,0 млн. и размером частиц 5-15 мкм, наночастиц  $Al_2O_3$  с размером 5-10 нм, порошок  $AlO(OH)$  с размером 2-3 мкм, ПЭНД-прив-СМА и ПЭНД-прив-ВТМС. Образцы полимерных композитов получали горячим прессованием при давлении 10 МПа и температуре 200°C со скоростью последующего охлаждения 3-4°C/мин. Перемешивание порошков полимерного смеси СВМПЭ и наполнителей проводили в планетарной шаровой мельнице MP/0,5\*4 с предварительным диспергированием компонент в ультразвуковой ванне.

Определение твердости по Шору Д проводили с помощью прибора «Instron 902». Надмолекулярная структура получена с помощью растрового электронного микроскопа LEO EVO 50, Zeiss. Абразивное испытание проводили на машину МИ-2, использованы шкурки № 240 и № 1000. Шероховатость поверхности образцов после испытания определена с прибором оптического профилометра Zygo New View 6200. Механические свойства проводились с помощью электромеханической испытательной машины «Instron 5582».

### Результаты исследований

В данной работе исследовали механические и абразивные свойства композиций СВМПЭ с различным содержанием введенных.

Зависимость потери объема образцов от времени (при шкурке №240) приведена на рис. 1.

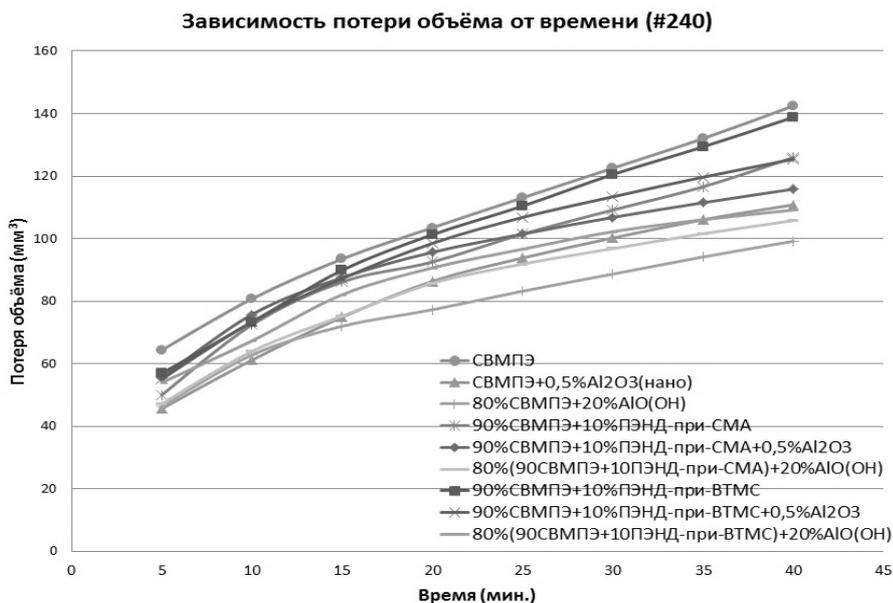


Рисунок 1. Зависимость потери объема образцов от времени испытания

Из графика следует, что при добавлении  $Al_2O_3$ ,  $AlO(OH)$  и модификаторов (ПЭНД-прив-СМА и ПЭНД-прив-ВТМС) интенсивность СВМПЭ уменьшается.

Абразивная интенсивность изнашивания образцов в виде соответствующей диаграммы изображена на рис. 2.

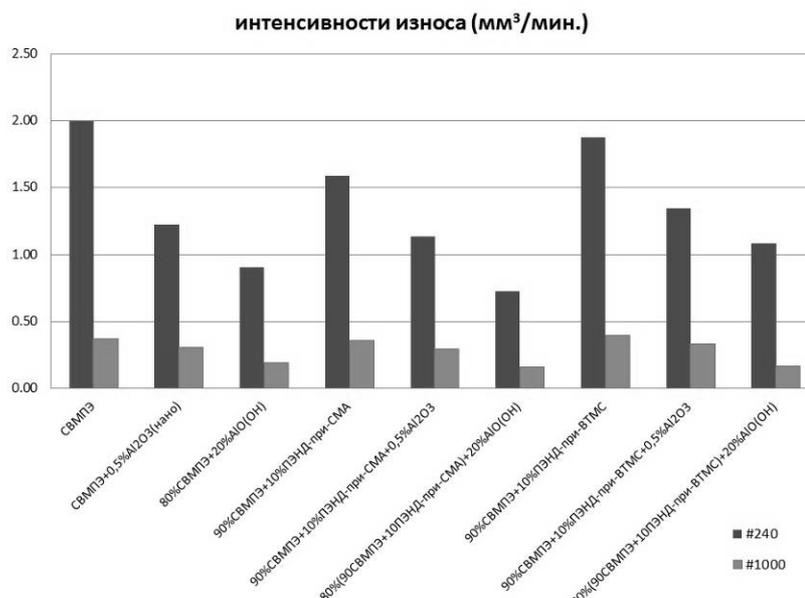


Рисунок 2. Интенсивность изнашивания образцов при введении наполнителей

Из диаграммы видно, что при добавлении 20 мас. % AlO(OH) в (СВМПЭ+10 мас. % ПЭНД-прив-СМА), износостойкость повышается к максимальному значению (2,8 раза).

В табл. 1 приведены механические характеристики СВМПЭ с разными наполнителями. В результате исследований оказалось, что твёрдость СВМПЭ при добавлении AlO(OH) повышается немного, другие композиции незначительно изменяется.

Таблица 1

*Механические свойства СВМПЭ с добавкой наполнителей.*

Материал	Плотность г/мм <sup>3</sup>	Твёрдость по Шору Д	Предел прочности МПа	Относительное удлинение, %
СВМПЭ	0.93	55,42	29.8	384.2
СВМПЭ+0,5%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (нано)	0.94	56.6	33.1	380.1
80%СВМПЭ+20%AlO(OH)	1.078	58,9	33.3	391.6
90%СВМПЭ+10%ПЭНД- прив-СМА	0,94	54.9	27.6	349.2
90%СВМПЭ+10%ПЭНД- прив-СМА+0,5%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,94	55.2	30	408.5
80%(90СВМПЭ+10ПЭНД- прив-СМА)+20%AlO(OH)	1.071	59	29.9	406.5
90%СВМПЭ+10%ПЭНД- прив-ВТМС	0.94	55.3	26.2	377
90%СВМПЭ+10%ПЭНД- прив-ВТМС+0,5%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.94	54.5	27.8	379.4
80%(90СВМПЭ+10ПЭНД-	1.09	58.3	30.6	435.3

при-ВТМС)+20%AlO(OH)				
----------------------	--	--	--	--

Предел прочности СВМПЭ при введении 10 мас. % ПЭНД-прив-СМА и 10 мас. % ПЭНД-прив-ВТМС немного уменьшается, для остальных новых композиций, предел прочности несущественно изменяется при введении модификаторов.

Зависимость предела прочности и удлинения от содержания ПП в виде диаграммы показана на рис. 3 и на рис. 4.

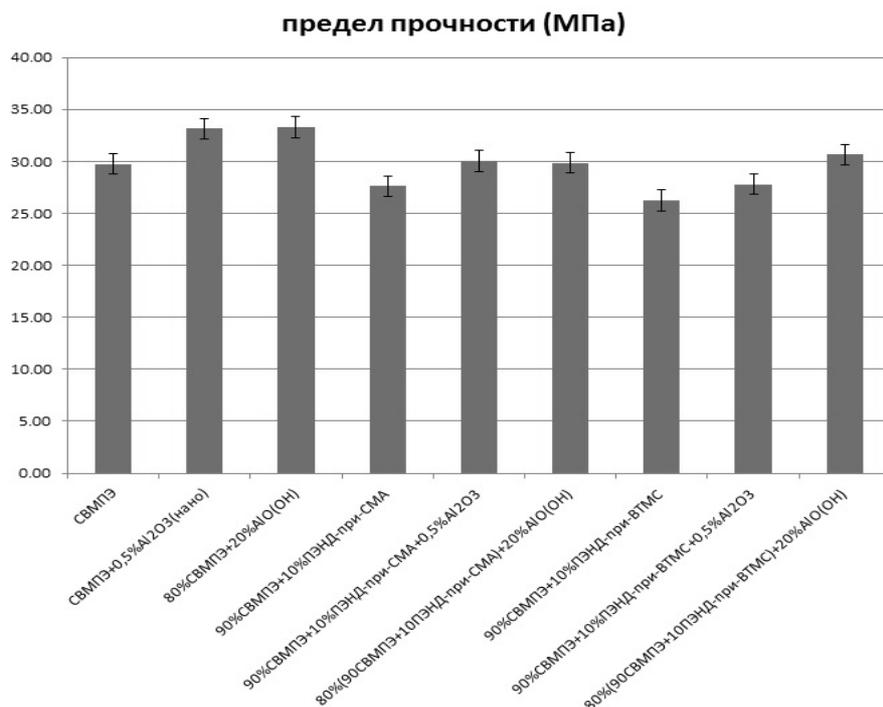


Рисунок 3. Зависимость предела прочности от содержания наполнителей.

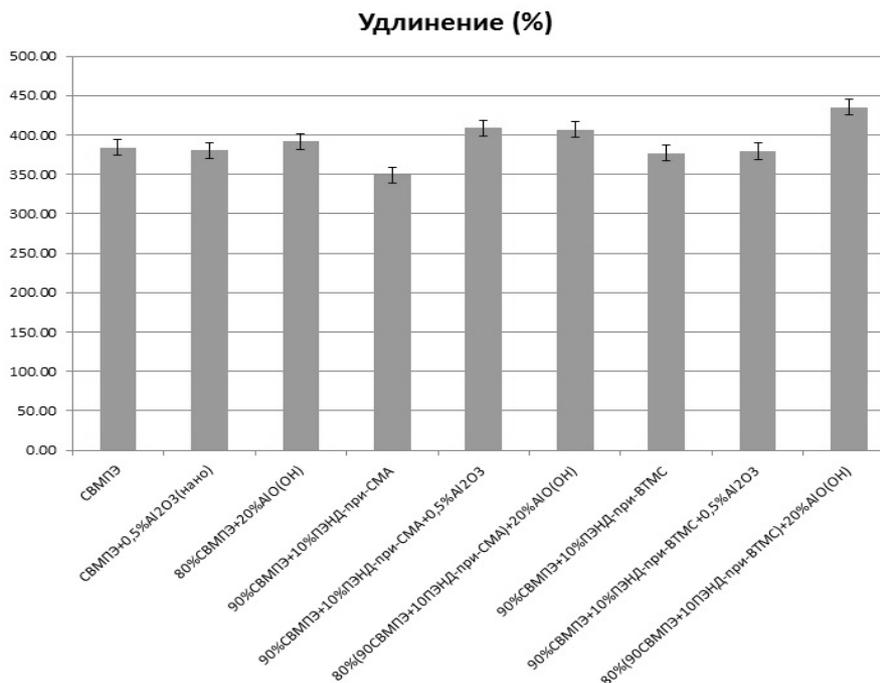


Рисунок 4. Зависимость удлинения от содержания наполнителей.

С добавкой наполнителя удлинение СВМПЭ изменяется незначительно. При введении 20 мас. % AlO(OH) в (СВМПЭ+10 мас. % ПЭНД-прив-ВТМС), удлинение повышается до 435 %.

#### Заключение

На основе сравнения полученных результатов можно сделать следующие выводы:

1. Наполнение Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlO(OH) и модификаторов (ПЭНД-прив-СМА и ПЭНД-прив-ВТМС интенсивность СВМПЭ) в матрицу из СВМПЭ позволяет повысить абразивную износостойкость в 2,8 раза. При введении 20 мас. % AlO(OH) в (СВМПЭ+10 мас. % ПЭНД-прив-СМА) приводит к повышению износостойкости.

2. При добавлении наполнителей, предел прочности и удлинение СВМПЭ незначительно изменяется, добавление 10 мас. % ПЭНД-прив-СМА и 10 мас. % ПЭНД-прив-ВТМС, предел прочности СВМПЭ немного уменьшается. При введении 20 мас. % AlO(OH) в (СВМПЭ+10 мас. % ПЭНД-прив-ВТМС), удлинение повышается до 435 %.

#### Список литературы

1. Машков Ю.К., Овчар З.Н., Байбарацкая М.Ю., Мамаев О.А. Полимерные композиционные материалы в триботехнике. – М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2004. -262 с.
2. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учебн. пособие/ Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С. и др., под ред. А.А. Берлина.- СПб.: Профессия, 2008.- 560 с.
3. Прут Э.В., Зеленецкий А.Н. Химическая модификация и смешение полимеров в экструдере-реакторе // Успехи химии.- 2001 (70), №1, 72-87.

4. Панин В.Е., Панин С.В., Корниенко Л.А. и др. Влияние механической активации сверхвысокомолекулярного полиэтилена на его механические и триботехнические свойства // Трение и износ.- 2010(31), № 2, 13-19.

### **КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА И КАОЛИНИТА, ОБРАБОТАННОГО ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМ ВЕЩЕСТВОМ**

*Л.А. Никифоров, аспирант 3-го года обучения, Р.В. Борисова, ст. 5 курса  
Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова,  
677000, г. Якутск, ул. Белинского, 58, тел. (4112) 365-132  
E-mail: [Nikiforov\\_1@outlook.com](mailto:Nikiforov_1@outlook.com)*

Полимеры в последнее время нашли широкое применение в современном мире благодаря своим уникальным потребительским свойствам. Полимерные композиционные материалы (ПКМ) широко применяются в машиностроении, приборостроении, строительстве и других отраслях народного хозяйства. Использование полимерных материалов снижает вес изделий, повышает производительность труда, обеспечивает экономию материальных и энергетических ресурсов [1]

В настоящее время в мире проводятся интенсивные исследования по созданию полимерных нанокомпозитов с применением слоистых силикатов, способных к эксфолиации (расслоению) на единичные слои нанометровой толщины в полимерной матрице. Наноматериалы с высокой степенью эксфолиации слоистых частиц обладают повышенными жесткостью, деформационной теплостойкостью и термостойкостью, улучшенными барьерными свойствами и повышенной огнестойкостью при низком содержании наполнителя, т.е. без существенного увеличения плотности и ухудшения перерабатываемости материала, а также без существенного влияния на прозрачность полимерного материала [2]

В данной работе рассматривается наполнение сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) каолинитом, модифицированным поверхностно-активным веществом (ПАВ), и представлены результаты исследования структуры и эксплуатационно-прочностных характеристик.

Объектами исследования выбраны СВМПЭ марки GUR 4120 (Ticona) и каолинит Глуховецкого комбината (Украина). В качестве ПАВ использовали цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ).

Физико-механические исследования проводили на испытательной машине Shimadzu AGS-J по ГОСТ 11262-80 при комнатной температуре.

Исследования триботехнических свойств проводили на универсальном трибометре УМТ-2 фирмы SETR (США) согласно ГОСТ 11629-75 по схеме «палец-диск». Режимы: нагрузка 150 Н, линейная скорость скольжения 1 м/с

Структурные исследования каолинита, ПКМ проводили с использованием метода рентгеновской дифракции на рентгеновском порошковом дифрактометре ARL X'Tra фирмы Thermo Fisher Scientific (Швейцария) с медным анодом. Углы сканирования от 3 до 60°, с шагами сканирования 0,04 и 0,02°. Первичную обработку данных проводили по программе WinXRD, качественный анализ по программе

Crystallographica Search-Match, количественный анализ - методом Ритвельда по программе Siroquant. Обработка данных позволила рассчитать степень кристалличности ПКМ, и установить влияние природы наполнителя на структурные изменения в полимере. Степень кристалличности определяли по программе Crystallinity (расчет отношения площадей аморфного гало и площади кристаллических пиков).

Для усиления взаимодействия наполнителя и полимерной матрицы, каолинит обработали ПАВ. Такой подход широко применяется в практике для устранения агломерации в тех случаях, когда компоненты композита являются активными, характеризуются повышенными удельной поверхностью частиц и поверхностной энергией [3].

Композиты, полученные с использованием ПАВ, показали прирост прочности на 17% и значения относительного удлинения при разрыве на 33% (табл. 3). Это можно объяснить повышением адгезионного взаимодействия в межфазных слоях между наполнителем и полимерной матрицей. Функция ПАВ как модифицирующего агента обусловлена дифильностью их молекул и поверхностно – активными свойствами, что проявляется в смачивании частиц наполнителя и в повышении их контакта с полимером.

Таблица 1.

*Физико-механические характеристики и степени кристалличности ПКМ полученных с использованием ПАВ*

Образец	Относительное удлинение при разрыве, %	Прочность при растяжении, МПа	Модуль упругости, МПа	Степень кристалличности, %
Исходный СВМПЭ	310-320	30-35	158	52
СВМПЭ + 0,5% каолинита	435-445	36-41	148	54
СВМПЭ + 1% каолинита	410-420	35-40	155	51
СВМПЭ + 2% каолинита	435-445	35-40	146	51
СВМПЭ + 5% каолинита	395-405	31-36	141	52

Результаты триботехнических испытаний показали, что износостойкость осталась на уровне исходного полимера. Однако, из-за появления регистрируемого массового износа, можно говорить о менее интенсивных трибохимических и термоокислительных процессах по сравнению с исходным полимером, так как отсутствие массового износа может объясняться протеканием данных процессов [3].

Таблица 2.

*Результаты триботехнических испытаний ПКМ на основе каолинита,  
модифицированного ПАВ*

Образец	Z	I, мг/ч	f
СВМПЭ	0,31	-	0,35-0,40
СВМПЭ + 0,5% каолинита	0,32	0,66	0,35-0,40
СВМПЭ + 1% каолинита	0,34	0,33	0,35-0,40
СВМПЭ + 2% каолинита	0,34	0,33	0,35-0,40
СВМПЭ + 5% каолинита	0,20	0,33	0,35-0,40

Примечание: Z – линейный износ; I – скорость массового изнашивания; f – коэффициент трения.

Таким образом, разработаны новые составы триботехнических материалов на основе СВМПЭ и природного каолинита, модифицированного путем совместной активации с ПАВ. Материалы характеризуются высокой прочностью по сравнению с исходным СВМПЭ (прирост прочности на 17% и значения относительного удлинения при разрыве на 33%) при сохранении триботехнических характеристик.

#### Список литературы

1. Реутов А.И. Надежность изделий из полимерных композиционных материалов с учетом статистической изменчивости их характеристик: автореф. дис. на соиск. учен. степ., д-ра тех. наук: 01.02.06, 01.02.04 / Реутов Анатолий Ильич; Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники. – Томск, 2011. – 40 с.
2. Wunderlich В., Moeller М., Grebowicz J., Baur Н. // Adv. Polym. Sci. 1988. V. 87.
3. А.П. Краснов, И.А. Грибова, А.Н. Чумаевская «Химическое строение полимеров и трибохимические превращения в полимерах и наполненных системах» // Журнал «Трение и износ», 1997 Т.18 N2 с. 258-279

#### СТРУКТУРА И ИЗНОСОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ СИСТЕМЫ ТiС-МО, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОВЗРЫВНЫМ НАПЫЛЕНИЕМ

*Д.А. Романов, м.н.с., О.В. Олесюк, аспирант, Е.А. Будовских, д.т.н., проф., В.Е.  
Громов, д.ф.-м.,н., проф.,*

*Сибирский государственный индустриальный университет,  
654007, г. Новокузнецк, ул. Кирова, 42, тел. (3843)-784-391*

E-mail: [romanov\\_da@physics.sibsiu.ru](mailto:romanov_da@physics.sibsiu.ru)

Композиционные покрытия системы TiC-Mo формируемые методом плазменного напыления [1, 2] обладают высокой абразивной износостойкостью, используются, в частности, для защиты поршневых колец автомобильных двигателей. Однако структура таких покрытий имеет ряд недостатков, таких как

пористость, которая ухудшает их теплопроводность и низкая адгезия. Одним из перспективных методов нанесения защитных покрытий на металлы и сплавы для повышения эксплуатационных свойств поверхностей является электровзрывное напыление (ЭВН) [3]. Оно осуществляется с использованием коаксиально торцевого плазменного ускорителя из продуктов электрического взрыва проводников и порошковых навесок различных веществ, размещаемых в области взрыва. Метод позволяет формировать беспористые покрытия с высокой адгезией. Электровзрывное напыление без оплавления поверхности основы позволяет получать либо единичные слои из того или иного вещества, либо при многократном нанесении единичных слоев разных материалов – композиционные покрытия со слоистой структурой. Электровзрывное напыление композиционных покрытий с наполненной структурой, особенностью которых является то, что в матрице одного металла расположены включения других фаз, можно получать размещая в области взрыва порошковую навеску того или иного вещества (карбидов, оксидов, боридов и др.). Цель настоящей работы заключалась в создании композиционных покрытий системы TiC-Mo с наполненной структурой методом ЭВН, изучении топографии их поверхности и структуры.

#### **Методика**

Напыление покрытий проводили на электровзрывной установке ЭВУ 60/10М, которая описана в работе [4]. Она включает емкостный накопитель энергии и импульсный плазменный ускоритель, состоящий из коаксиально-торцевой системы электродов с размещенным на них проводником, разрядной камеры, локализирующей продукты взрыва и переходящей в сопло, по которому они истекают в вакуумную технологическую камеру с остаточным давлением 100 Па. Электровзрыв происходит в результате пропускания через проводник тока большой плотности при разряде накопителя [5].

Обработке подвергали образцы стали 45 в отожжённом состоянии с размерами 20×30×2 мм. Режим термосилового воздействия на облучаемую поверхность задавали выбором зарядного напряжения емкостного накопителя энергии установки, по которому рассчитывали поглощаемую плотность мощности [5], обеспечивающую незначительное оплавление поверхности и высокую адгезию покрытий с основой. В настоящей работе она составляла 2,5 ГВт/м<sup>2</sup>. ЭВН проводили с использованием композиционного электрически взрываемого проводника (КЭВП) для нанесения покрытий, представляющего собой двуслойную молибденовую фольгу с заключенными в ней навеской порошка карбида титана [6]. Размер частиц порошка TiC составлял 0,5–5 мкм. Массы фольги и порошковой навески КЭВМ составляли 284 и 142 (режим 1), 284 и 213 (режим 2), 284 и 284 мг (режим 3) соответственно.

Исследования топографии поверхности проводили с использованием оптического интерферометра Zygo NewView™ 7300. Сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) осуществляли с использованием растрового электронного микроскопа Carl Zeiss EVO50. Массу фольг и навесок порошка определяли с помощью аналитических весов Shimadzu AUX 120.

#### **Результаты исследований и их обсуждение**

Методом СЭМ установлено, что после ЭВН на поверхности покрытий образуются многочисленные деформированные закристаллизовавшиеся микрокапли диаметрами от 1 до 50 мкм, осевшие на ней из тыла струи и распределенные неравномерно. Можно предположить, что микрокапли образованы молибденом с

включением частиц порошка карбида титана. Частицы карбида титана смешиваются с молибденом в процессе формирования струи при электрическом взрыве КЭВП. В крупных каплях наблюдаются микротрещины, которые образуются под действием термических напряжений при высокоскоростной кристаллизации покрытия.

Оптическая интерферометрия показала, что среднее арифметическое отклонение профиля поверхности покрытий  $R_a = 3,0$  мкм. Высокие значения параметра шероховатости обусловлены тем, что покрытия были получены при электровзрывной обработке, для которой характерно осаждение на поверхность преимущественно жидких частиц продуктов взрыва из тыла струи с последующей самозакалкой [3, 5].

Согласно данным СЭМ поперечных сечений покрытий их толщина составляет 55–70 мкм. На границе покрытия с основой вследствие термосилового воздействия плазменной струи на поверхность, нагреваемую до температуры плавления, формируется волнистый рельеф, который позволяет увеличивать адгезию. В основе наблюдается образование зоны термического влияния толщиной около 30 мкм, обусловленное диффузионным распадом перлитных колоний.

Детальное изучение структуры покрытий показало, что во всех режимах происходит формирование покрытий с композиционной наполненной структурой, когда в матрице молибдена расположены включения карбида TiC. Размер включений достигает 5 мкм, что соответствует размерам частиц порошка карбида титана, используемого для ЭВН. Соотношение матрицы и упрочняющих включений составляет 2:1, 1,5:1, 1:1 для режимов 1, 2, 3. Покрытия характеризуются отсутствием пористости.

#### **Заключение**

Впервые методом электровзрывного напыления получены покрытия системы Mo-TiC с композиционной наполненной структурой с соотношением матрицы и упрочняющих включений 2:1, 1,5:1 и 1:1. Рельеф поверхности покрытий образован деформированными каплями молибдена, содержащими частицы карбида титана. Параметр шероховатости покрытий  $R_a$  составляет 3,0 мкм. Толщина покрытий составляет 55–70 мкм. Покрытия характеризуются отсутствием пористости. На границе покрытия с основой формируется волнистый рельеф, увеличивающий адгезию покрытий с основой.

#### **Список литературы**

1. Ohmori A., Li C.-J. Effect of powder structure on the properties of low pressure plasma sprayed Ti-Mo-Ni cermet coatings // Proceedings of the ICSE (International Conference on Surface Engineering) Shanghai'97, November 17–21, 1997, Shanghai, China Machine Press, 1997, Beijing. Pp. 411–415.
2. Xiaoqian G., Yaran N., Liping H., Heng J., Xuebin Z. Microstructure and tribological property of TiC-Mo coating prepared by vacuum plazma spraying. Journal of Termal Spray Technology. – 2012. – Vol. 21(5). – P. 1083–1089.
3. Романов Д.А., Будовских Е.А., Громов В.Е. Электровзрывное напыление электроэрозионностойких покрытий: формирование структуры, фазового состава и свойств электроэрозионностойких покрытий методом электровзрывного напыления. – Saarbrucken: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG, 2012, – 170 с.
4. Автоматизированная электровзрывная установка для повышения эксплуатационных характеристик материалов / Ю.Д. Жмакин, Д.А. Романов, Е.А. Будовских и др. // Пром. энергетика. – 2011. – № 6. – С . 22–25.

5. Багаутдинов А.Я., Будовских Е.А., Иванов Ю.Ф., Громов В.Е. Физические основы электровзрывного легирования металлов и сплавов. Новокузнецк: СибГИУ, 2007, 301 с.
6. Пат. 2011137788 (РФ). Композиционный электрически взрываемый проводник для электровзрывного напыления покрытий и электровзрывного легирования поверхности металлов и сплавов / Д.А. Романов, Е.А. Будовских, В.Е. Громов.

### **ТЕХНОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫХ МИКРОВОЛОКОН НАНОЧАСТИЦАМИ ДИОКСИДА ТИТАНА**

*В.Р. Артюшин, аспирант, А.С. Рухов, студент, Т.Д. Малиновская, д.х.н., проф.  
Томский государственный архитектурно-строительный университет,  
634003, г. Томск, пл. Соляная, 2, тел.(3822)-659-942  
E-mail: [malino@sibmail.com](mailto:malino@sibmail.com)*

Благодаря ряду уникальных физико-химических свойств наноразмерный диоксид титана находит самое широкое применение в различных областях науки и техники, одной из которых является фотокатализ. Гетерогенные процессы, происходящие на поверхности диоксида титана под действием УФ излучения, приводят к разложению многих органических соединений. Для увеличения его удельной поверхности, механической прочности, повышения термической стойкости и увеличения селективности получаемых на его основе катализаторов наночастицы диоксида титана наносят на пористые носители, в качестве которых обычно используют угли, силикагели, алюмосиликаты, оксиды. В настоящей работе в качестве такого носителя были использованы полипропиленовые волокна, обладающие развитой удельной поверхностью, стойкостью к агрессивным средам, небольшим гидравлическим сопротивлением. Однако, поскольку существующие методы по нанесению диоксида титана на инертные носители, такие как молекулярное наслаивание, пропитка, осаждение из газовой фазы, гидролиз с последующей высокотемпературной обработкой, не могут быть использованы в случае использования гидрофобных полипропиленовых волокон, начинающих размягчаться уже при 80 °С, нами была разработана технология формирования и закрепления наночастиц  $TiO_2$  на поверхности волокон с использованием СВЧ излучения. Микроволновое излучение является перспективной альтернативой обычному нагреву при осуществлении различных процессов, включая спекание, дегидратацию, разложение солей и гидроксидов для синтеза индивидуальных и многокомпонентных соединений, твердофазный и жидкофазный синтез [1]. При этом, что представляется наиболее важным, нами были установлены такие технологические условия, при соблюдении которых на волокнистом носителе присутствовали одновременно две фазы диоксида титана: анатазная и рутильная. Известно, что диоксид титана существует в виде трех полиморфных форм: анатаза, рутила и брукита. Но наибольшую активность в фотостимулированных каталитических реакциях проявляет диоксид титана, находящийся в анатазной модификации. Усиление фотоактивности объясняется более высоким положением уровня Ферми у анатаза (3,3 – 3,4 эВ) по сравнению с рутилом (3.1 – 3.2 эВ) [2]. В то

же время, в ряде работ отмечается повышенная фотокаталитическая активность материала, в котором присутствуют одновременно две фазы диоксида титана: анатазная и рутильная, по сравнению с состоящим из одной кристаллографической фазы. Объяснение этому эффекту дается на основании увеличения величины потенциала пространственного заряда, который создается при контакте двух фаз и благодаря присутствию локализованных электронных состояний аморфной фазы. К сожалению, к настоящему моменту нет надежных объяснений, связывающих активность  $\text{TiO}_2$ -покрытия с его кристаллографическими свойствами. Поэтому изготовление активного  $\text{TiO}_2$ -покрытия – предмет опыта каждой компании. Тем не менее, практически все, кто занимается прикладным фотокатализом, обладают оригинальными методиками синтеза высокоактивного  $\text{TiO}_2$ .

В данной работе формирование наночастиц  $\text{TiO}_2$  на поверхности полипропиленового волокна осуществляли золь-гель методом. В качестве прекурсоров использовали водные растворы  $\text{TiCl}_4$  и  $\text{TiCl}_3$ . С целью определения технологических условий, при которых на полипропиленовых волокнах формируются одновременно анатазная и рутильная фазы диоксида титана, была изготовлена серия образцов, полученных различным образом. Для примера приведём подробно процесс изготовления и результаты рентгенографического исследования трёх образцов. Образец № 1. К 50 мл дистиллированной воды добавляли 2 мл 12%-ного водного раствора  $\text{TiCl}_3$  и затем при постоянном перемешивании добавляли  $\text{NH}_4\text{OH}$  до pH 7. Образец № 2. К 50 мл дистиллированной воды добавляли 2 мл  $\text{TiCl}_4$  и затем при постоянном перемешивании добавляли  $\text{NH}_4\text{OH}$  до pH 7. Образец № 3. В раствор 40 мл концентрированной  $\text{HCl}$  в 1 л воды, охлажденный на водяной бане, постепенно (2 мл в мин) при постоянном перемешивании добавляли 40 мл  $\text{TiCl}_4$ . Образовавшуюся, не оседающую дисперсию выдерживали в течение 3 ч при 60 °С. Полипропиленовые волокна массой 1 г помещали в ёмкости с подготовленными гелями продуктов гидролиза исходных солей, выдерживали 15 минут при комнатной температуре, затем волокно извлекали из геля, отжимали для удаления избытка раствора и для дегидратации и закрепления наночастиц подвергали микроволновому нагреву в лабораторной СВЧ установке с выходной мощностью 650 Вт и рабочей частотой 2,45 ГГц в течение 2-3 мин.

Прочное закрепление нанокристаллитов диоксида олова подтверждено результатами атомной плазменной спектроскопии. Данным методом показано, что содержание титана на полимерном волокне не изменяется при интенсивной его промывке проточной водой.

В таблице приведены результаты рентгенографического исследования полученных образцов. Исследование фазового состава и структурных параметров образцов проводилось на дифрактометре XRD-6000 на  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении. Анализ фазового состава проведен с использованием баз данных PCPDFWIN и PDF-4+, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.5. В таблице приведены данные по исследованным образцам.

Таблица

*Результаты рентгенографического исследования поверхностно-модифицированных наночастицами диоксида титана полипропиленовых волокон*

Образец	Обнаруженные фазы	Соотношение фаз, %	Параметры решетки, Å	ОКР (нм), Δd/d
№ 1	TiO <sub>2</sub> Rutile	25.8 ± 0.1	a = 4.6152 c = 2.9111	8.5 6.9*10 <sup>-3</sup>
	TiO <sub>2</sub> Anatase	74.2 ± 0.2	a = 3.7845 c = 6.7830	8.7 7.4*10 <sup>-3</sup>
№2	TiO <sub>2</sub> Rutile	20.5 ± 0.5	a = 4.5427 c = 2.9931	-
	TiO <sub>2</sub> Anatase	79.5 ± 2.1	a = 3.7592 c = 9.5772	8.9 1.2*10 <sup>-3</sup>
№3	TiO <sub>2</sub> Rutile	-	a = 4.6113 c = 2.9531	8.6 7.5*10 <sup>-3</sup>

#### Список литературы

1. Карпе О.С. *Microwaves in Organic and Medicinal Chemistry* / О.С.Карпе, А.Стадлер // Wiley.: Wiley VCH, 2006. – 409 p.
2. Артемьев Ю.М., Рябчук В.К. *Введение в гетерогенный фотокатализ*.– СПб.: Изд-во С.-Петербур. ун-та, 1999.- 304 с.

#### ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО СОСТАВА ПОКРЫТИЙ SI-AL-N, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ МАГНЕТРОННОМ РАСПЫЛЕНИИ МИШЕНЕЙ С РАЗНЫМ СООТНОШЕНИЕМ AL:SI.

*Сергеев В.П.<sup>1,2</sup>, д.т.н, доц., Нейфельд В.В.<sup>2</sup>, ведущий инженер, Калашиников М.П.<sup>2</sup>, ведущий инженер, Рыбалко Е.В.<sup>2</sup>, аспирант*

<sup>1</sup>*Национальный исследовательский Томский Политехнический Университет,*

<sup>2</sup>*Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,*

*Томск, Россия, тел. (3822)-491-481*

E-mail: [retc@ispms.tsc.ru](mailto:retc@ispms.tsc.ru)

Современные требования к эксплуатационным характеристикам жидкостных ракетных двигателей (ЖРД) делают актуальной задачу нанесения покрытий с низкой теплопроводностью и высокой термоциклической стойкостью (ТЦС) на внутренние поверхности сопел, в частности, теплозащитных керамических на основе нитридов и оксидов кремния-алюминия (сиалонов) [1]. Эти материалы обладают низким термическим коэффициентом линейного расширения, высокой прочностью и стойкостью к термическим ударам [2,3]. Используемые в настоящее время методы осаждения таких покрытий (газоплазменные, электроннолучевые, электрохимические и др.) не позволяют получать покрытия с необходимой термоциклической стойкостью (ТЦС) на подложках из медных сплавов, используемых в качестве материала ракетных сопел.

В [4] нами предложен метод получения теплозащитных покрытий на основе системы Si-Al-N с помощью магнетронного распыления композиционной кремний-алюминиевой мишени и исследовано влияние режимов магнетронного распыления этой мишени на структуру и свойства покрытий. Целью данной работы является изучение изменений структурно-фазового состояния таких покрытий при магнетронном распылении композиционных мишеней с разным соотношением кремния и алюминия.

Осаждение покрытий на основе Si-Al-N с суммарной толщиной  $\sim 8$  мкм проводили на вакуумной установке типа «КВАНТ» [5]. Питание магнетрона осуществлялось от импульсного источника, работающего в режиме стабилизации мощности разряда, с частотой повторения импульсов тока до 50 кГц. Медные подложки нагревали до 300°C в вакуумной камере перед напылением с помощью молибденового нагревателя. Структурно-фазовое состояние исследовали методом рентгеноструктурного анализа (РСА) на дифрактометре ДРОН-7 в Co-K $\alpha$  излучении (для отсека  $\beta$ -излучения использовали Fe-фильтр) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) высокого разрешения на приборе JEOM-2100. Фольги для исследования методом электронной микроскопии готовили методом «cross-section», на установке Ion Sliser EM-09100IS (Jeol). Для классификации структуры, определения размера зерен и установления фазового состава использовались светлопольные изображения структуры совместно с соответствующими микродифракционными картинками и темнопольными изображениями, полученные при просмотре в электронном микроскопе. Методом РСА был определен фазовый состав покрытий и параметры кристаллической решетки. Для расшифровки дифрактограмм использовали банк данных JCPDS. Химический состав покрытий определяли с помощью энергодисперсионного рентгеновского микроанализатора (EDX) INCA-Energy (Oxford Instruments), встроенного в сканирующий электронный микроскоп LEO EVO-50XVP.

Исследование проводили на двух видах образцов НКА-1 и НКА-2 с отличающейся концентрацией алюминия в покрытиях, нанесенных методом импульсного магнетронного распыления композиционных мишеней с содержанием алюминия в кремнии, соответственно,  $\sim 10$  и  $\sim 20$  ат.%. Химический состав покрытий, определенный методом микрорентгеноспектрального анализа, приведен в таблице 1. Покрытия наносились на полированные до шероховатости поверхности Ra=0,16 мкм подложки из меди М1 при одном и том же режиме работы магнетрона в условиях ассистирующей ионной бомбардировки (приложенный к подложке потенциал смещения  $U_s = -100$ В).

Таблица 1.

*Химический состав покрытий НКА-1 и НКА-2 (ат.%).*

Элемент	НКА-1	НКА-2
Si K	38,47	32,49
Al K	4,22	8,50
N K	57,31	59,01

На рис. 1 и 3 приведены светлопольные изображения покрытий НКА-1 и НКА-2, соответственно. Видно, что покрытия первого вида имеют нанокристаллическую структуру, тогда как второго – аморфную. Об этом свидетельствуют также картины микродифракции: рефлексy на первой имеют кольцевой характер, а на второй – отсутствуют. На аморфную структуру покрытий

НКА-2 указывает характер рассеяния электронного луча в виде «галло», зафиксированный на микроэлектроннограмме, а также данные РСА.

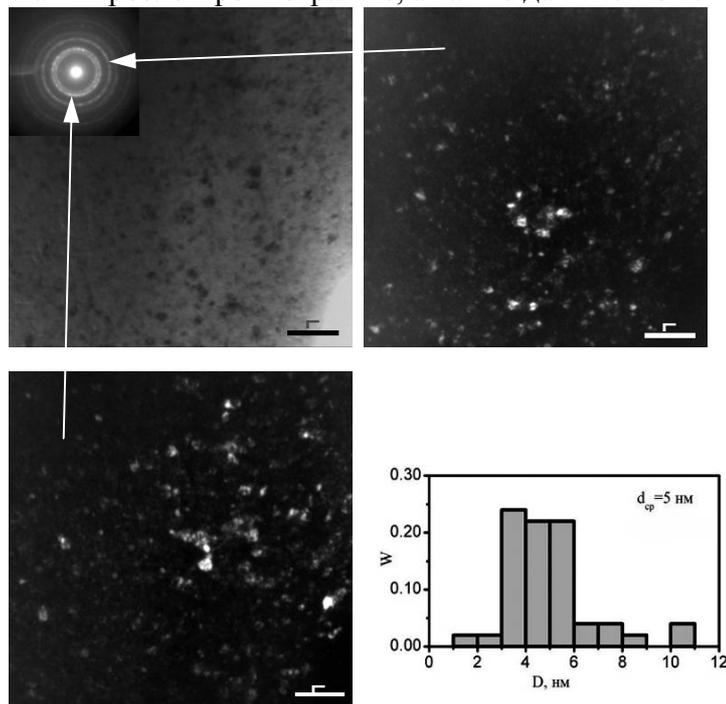


Рис. 1. Электронномикроскопические изображения структуры покрытия НКА-1: а – светлопольное изображение с микродифракционной картиной (верхний левый угол); б – темнопольное изображение в рефлексе  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4(110)$  (верхний правый угол), в – темнопольное изображение в рефлексе  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4(002)$  (нижний левый угол); г – распределение зерен фазы  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  по размерам в покрытии НКА-1 (нижний правый угол).

Индексирование микродифракционной картины (рис. 2) и результаты РСА показывают, что покрытие НКА-1 включает в свой состав 4 фазы:  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  и  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  с ГПУ-решетками  $\text{P}31\text{c}$  с параметрами  $a=0,77541\text{нм}$  и  $c=0,56217\text{нм}$  и  $\text{P}6_3/\text{m}$  с параметрами  $a=0,76044\text{нм}$  и  $c=0,29075\text{нм}$ , соответственно, тетрагональную  $\text{Si}_3\text{N}_4$  типа  $\text{P}4_22_12$  с параметрами  $a=0,9245\text{нм}$  и  $c=0,8482\text{нм}$  и фазы  $\text{AlN}$  с ГПУ-решеткой типа вюртцита  $\text{P}6_3\text{mc}$  с параметрами  $a=0,3114\text{нм}$  и  $c=0,49792$  (табл.2).

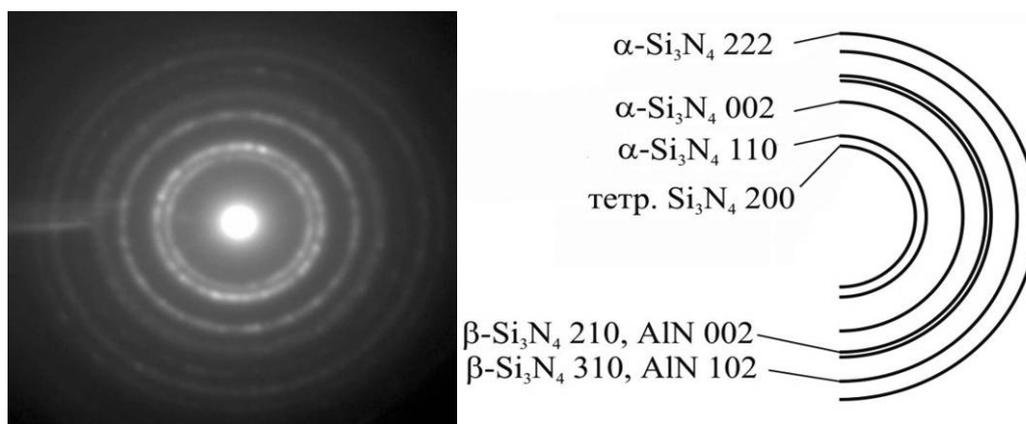


Рис. 2. Микродифракционная картина покрытия НКА-1 на основе Si-Al-N со схемой ее индексирования.

Таблица 2.

Результаты индцирования микродифракционной картины, представленной на рис. 2.

R, мм	d, Å	AlN		Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -тетрагон.		α-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>		β-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	
		hkl	d, Å	hkl	d, Å	hkl	d, Å	hkl	d, Å
16,2	4,70			200	4,68				
18,1	3,88					110	3,877		
25,6	2,83					002	2,810		
31,3	2,47	002	2,490					210	2,489
41,1	1,83	102	1,829					310	1,827
45,6	1,65					222	1,596		

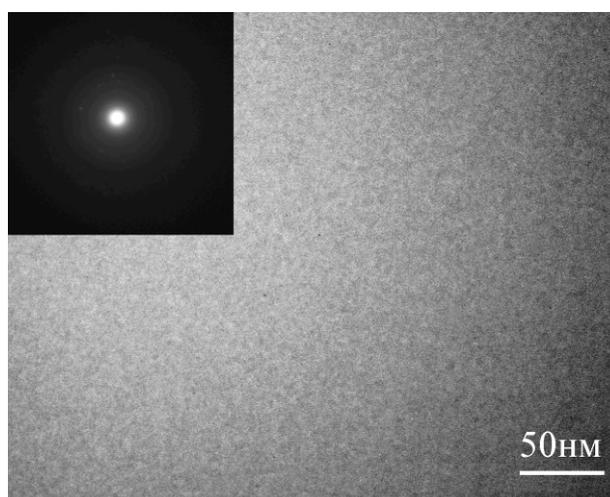


Рис. 3. Электронномикроскопическое темнопольное изображение структуры покрытия НКА-2. В верхнем левом углу микродифракционная картина этого покрытия.

По темнопольным изображениям (рис. 1 б, в) были определены размеры зерен в покрытиях и построено распределение их по размерам  $D$  (рис. 1г), с помощью которого был вычислен средний размер зерен  $\langle d \rangle = 5,0 \pm 1,3$  нм. Таким образом, при соотношении атомной концентрации  $Al : Si \approx 1 : 5$  в покрытии Si-Al-N при выбранных условиях ионно-магнетронного осаждения формируется аморфная структура [6]. При изменении соотношения  $Al : Si$  в покрытии до  $\sim 1 : 10$  структура покрытия становится нанокристаллической.

### Список литературы

1. Панин В.Е., Сергеев В.П., Ризаханов Р.Н., Сергеев О.В., Панин С.В., Бармин А.А., Голиков А.Н., Почивалов Ю.И., Полянский М.Н. Наноструктурирование покрытий – новый путь создания специальных материалов для улучшения характеристик изделий космической техники //Сборник статей по материалам Второй международной конференции «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов». – Москва. – 2007. – С. 357-359.
2. Нитрид кремния и материалы на его основе / под ред. Андриевский Р.А., Спивак И.И. М.: Металлургия, 1984. – 136 с.

3. Гнесин Г.Г. Бескислородные керамические материалы. – Киев.: Техніка, 1987. – С. 152.
4. Сергеев В.П., Федорищева М.В., Сунгатулин А.Р., Никалин А.Ю., Нейфельд В.В. Структура и термомеханические свойства покрытий на основе Si-Al-N при осаждении методом импульсного магнетронного распыления // Известия ТПУ. – 2011. – Т.319. – № 2. – С.103–108.
5. Сергеев В.П., Яновский В.П., Параев Ю.Н.и др. Установка ионно-магнетронного напыления нанокристаллических покрытий (КВАНТ) // Физическая мезомеханика. – 2004. – Т. 7. – Спец. выпуск. – Ч. 2. – С. 333–336.
6. Musil J., Šašek M., Zeman P., Čerstvý R., Heřman D., Han J.G., Šatava V. Properties of magnetron sputtered Al-Si-N thin films with a low and high Si content // Surface & Coatings Technology. – 2008. – V.202. – P.3485–3493.

### ТРЕХФАЗНЫЕ ОБЛАСТИ СИСТЕМ MO-ZR-V И TI-IR-RU СО СМЕНОЙ ТИПА РЕАКЦИИ

<sup>1</sup>А.А. Сахарова, студент гр. 13100, <sup>1,2</sup>В.И. Луцык, д.х.н., проф., <sup>2</sup>В.П. Воробьева, д.ф.-м.н., доц., <sup>2</sup>С.Я. Шодорова, аспирант  
<sup>1</sup>Бурятский государственный университет,  
 670000, г.Улан-Удэ, ул.Смолина, 24а, тел.(3012)-213-699  
<sup>2</sup>Институт физического материаловедения СО РАН,  
 670047, г.Улан-Удэ, ул.Сахьяновой, 6, тел.(3012)-433-224  
 E-mail: vluts@ipms.bsnet.ru

Среди трехфазных областей в Т-х-у диаграммах встречаются такие, в которых изменение типа фазовой реакции очевидно. Например, в одном конце области L+B+R системы Mo-Zr-V (рис. 1), ближе к бинарной системе Mo-Zr, идет перитектическая реакция L+B→R, а в другом, ближе к бинарной системе Zr-V, - выделяется двойная эвтектика L→B+R.

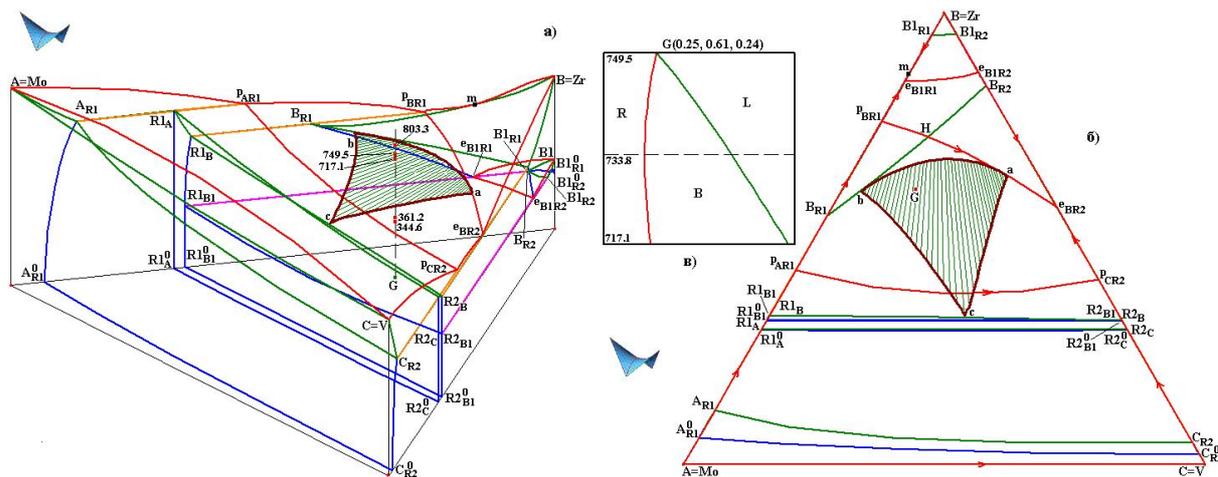


Рис. 1. Трехмерная компьютерная модель Т-х-у диаграммы системы А-В-С=Мо-Зr-V с соединениями R1=ZrMo<sub>2</sub>=R, R2=ZrV<sub>2</sub>=R (R1 и R2 образуют твердые растворы) (а), х-у проекция (б), диаграмма материального баланса для сплава G(0.25, 0.61, 0.24) с изменением перитектической реакции L+R→B на эвтектическую L→B+R ( $\Delta m_R=0$ ,  $\Delta m_L<0$ ,  $\Delta m_B>0$ ) при 733.8°С (в).

Следовательно, где-то внутри области должен произойти переход от одной реакции к другой. Однако встречаются и такие трехфазные области, в которых такого рода изменение хоть и имеет место, но, чтобы определить его температурно-концентрационные границы, нужны специальные приемы. Все высказанные в литературе мнения о способах определения смены типов фазовых реакций можно поделить на два класса [1]. К одному следует отнести методы, основанные на построениях касательных к линиям изменения составов фаз, участвующих в трехфазных реакциях. К другому – разложение массы исследуемого состава на массы трех сосуществующих фаз при двух значениях температур для оценки знаков приращений масс фаз при изменении температуры.

То, что смена типа фазовой реакции происходит не при постоянной температуре, а в некотором температурном интервале, впервые было доказано в 1945 году [2]. Позднее появилась статья [3], в которой показано, что если разложение исходной массы  $G$  на массы трех материальных точек  $m_A$ ,  $m_B$  и  $m_L$  при некой температуре  $T$  выразить как  $G = Am_A + Bm_B + Lm_L$ , то при  $T - dT$  следует рассматривать полный дифференциал

$$dG = dAm_A + Adm_A + dBm_B + Bdm_B + dLm_L + Ldm_L = 0, \quad (1)$$

а не ограничиваться выражением  $dG = dAm_A + dBm_B + dLm_L + Ldm_L = 0$  при  $dm_A = dm_B = 0$ , предполагая отсутствие ограниченной растворимости твердых фаз, как это делается в методе касательных.

В той же статье был предложен метод, позволяющий при заданной температуре строить отрезок, разделяющий конодный треугольник на части так, что по одну сторону отрезка при этой температуре идет эвтектическая реакция, по другую – перитектическая, а на самом отрезке трехфазное превращение становится временно двухфазным ( $L \rightarrow A$ ) в присутствии третьей фазы (B):  $\Delta m_B = 0$ . Например, таким отрезком является отрезок  $ab$  в конодном треугольнике изотермического разреза системы Mo-Zr-V при  $733.8^\circ\text{C}$  (рис. 2,а).

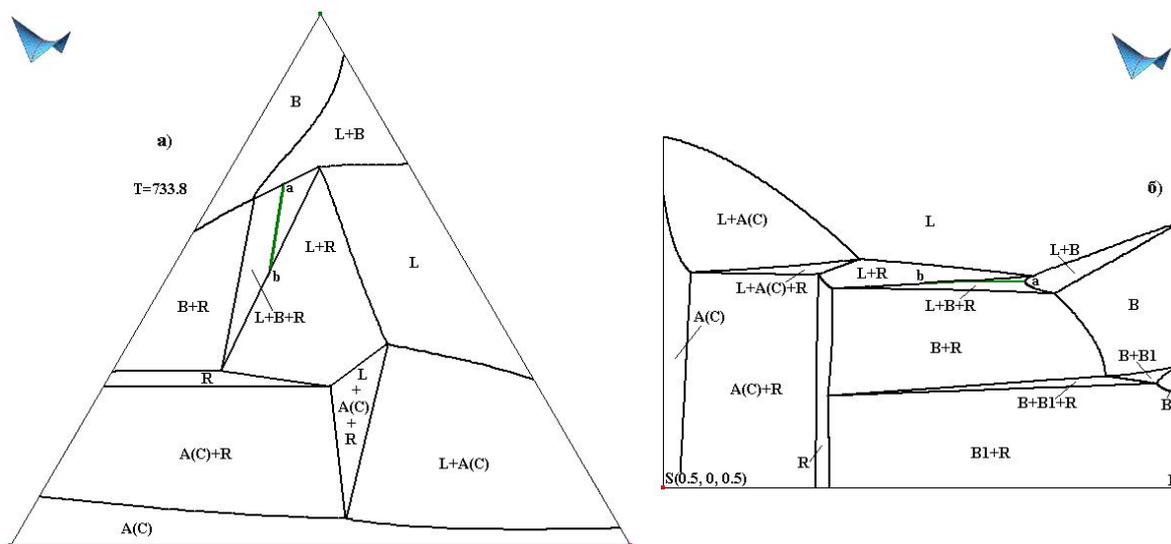


Рис. 2. Изотермический разрез  $733.8^\circ\text{C}$  (а) и изоплета B-S(0.5, 0, 0.5) (б) системы Mo-Zr-V.

Развитие этого метода [4-6] привело к тому, что, если применять (1) к любой трехфазной области, то: 1) смене знака приращения массы каждой из трех

сосуществующих фаз трехфазной области T-x-y диаграммы соответствует своя поверхность [4] (например, поверхность *abc* на рис. 1 в трехфазной области L+B+R T-x-y диаграммы системы Mo-Zr-V, которая соответствует смене роли соединения R в трехфазной реакции с реагента на продукт этой реакции); эта поверхность нулевого приращения одной из масс является линейчатой и формируется горизонтальной образующей внутри трехфазной области [5] (поскольку на ней реакция из трехфазной превращается в двухфазную, то ее можно назвать поверхностью двухфазной реакции); 2) теоретически в любой трехфазной области с бесконечными границами всегда присутствуют все три поверхности, соответствующие смене знака приращения массовой доли каждой фазы, но любая из этих поверхностей может проявиться лишь при определенных условиях в рассматриваемых температурных интервалах, так что в реальных условиях конкретной фазовой области их может быть от одной до трех, либо не быть вовсе [6]; 3) следы от сечения таких поверхностей присутствуют на изотермах и изоплетах (рис. 2); 4) смена знака приращения массы одной из твердых фаз при изменении типа трехфазной реакции с эвтектической на перитектическую или наоборот оказывает влияние на качественный состав формируемой микроструктуры [5].

Алгоритм построения поверхностей двухфазной реакции в трехфазных областях встроено в программы построения 3D компьютерных моделей T-x-y диаграмм [7].

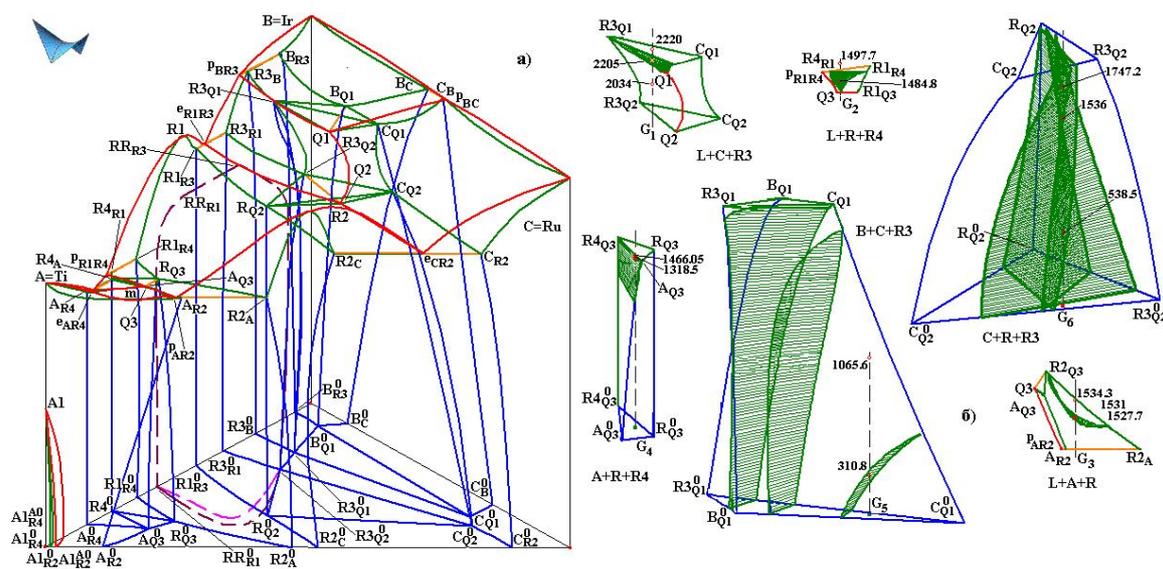


Рис. 3. 3D компьютерная модель T-x-y диаграммы системы A-B-C=Ti-Ir-Ru с бинарными соединениями  $R1=TiIr=\delta=R$ ,  $R2=TiRu=\delta=R$  (в тройной системе R1 и R2 образуют непрерывные ряды твердых растворов),  $R3=TiIr_3=\epsilon$ ,  $R4=Ti_3Ir=\gamma$  (переход второго рода  $R=R'$  показан штриховыми линиями) (а) и трехфазные области с поверхностями двухфазных реакций (б).

Изменение типа фазового превращения в области L+B+R в системе Mo-Zr-V было определено экспериментально [8, с. 441]. С помощью 3D компьютерной модели построена поверхность *abc* двухфазной реакции  $L \rightarrow V$  в присутствии пассивной фазы R:  $\Delta m_R=0$ .

Смену типа трехфазной реакции удобно наблюдать на диаграммах материального баланса [5, 7]. Например, кристаллизация произвольно выбранного состава G начинается при температуре 803.3°C (рис. 1,а). При этой температуре

вертикаль в точке G пересекает поверхность ликвидуса соединения R. Далее она проходит через верхнюю, а затем и нижнюю границы трехфазной области L+B+R, соответственно, при температурах 749.5°C и 717.1°C (рис. 1,в). В интервале 749.5-733.8°C происходит перитектическая реакция L+R→B с уменьшением масс жидкости и R:  $\Delta m_L < 0$ ,  $\Delta m_R < 0$ . Саму поверхность  $\Delta m_R = 0$  вертикаль в точке G пересекает при 733.8°C, так что ниже этой температуры выделяется бинарная эвтектика B+R, а знак  $\Delta m_R$  меняется с минуса на плюс. Сечения поверхности  $m_R = 0$  видны в виде отрезка *ab* на изотермическом разрезе (рис. 2,а) и кривой *ab* на изоплете (рис. 2,б).

Замена эвтектической реакции L→ε+Ru (ε=R3=TiIr<sub>3</sub>) перитектической L+ε→Ru в системе A-B-C=Ti-Ir-Ru была обнаружена экспериментально [9]. Трехмерная компьютерная модель T-x-y диаграммы, построенная по данным базы данных MSIT [10] (рис. 3,а), позволила не только подтвердить смену типа реакции в области L+C+R3, но и обнаружить эти явления еще в двух областях L+A+R, L+R+R4 с расплавом и трех A+R+R4, B+C+R3, C+R+R3 – в субсолидусе (рис. 3,б) [11].

### Список литературы

1. Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P., Zyryanov A.M. Contradictions Between 3-Phase Region Eutectical and Peritectical Fragments Borders Determination Methods in Monographs by A.Prince and D.Petrov // J. Guangdong Non-Ferrous Metals. - 2005. - V. 15. - No 2-3. - P. 174-178.
2. Иванов О.С. К вопросу об определении состава двойной эвтектики, выделяющейся при данной температуре в тройных системах // Докл. АН СССР. - 1945. - Т. 49. - № 5. - С. 358-361.
3. Hillert M. Criterion for Peritectic and Eutectic Reactions // J. of the Iron and Steel Institute. - 1958. - V. 189. - P. 224-226.
4. Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P. Domains with the Reaction Type Change in the 3-Phase Regions of the Ternary Salt Systems // Molten Salts. Pennington (New Jersey): Electrochem. Soc. Proc. Volumes. 2004-24. - 2004. - P. 141-150.
5. Луцык В.И., Воробьева В.П. Конструирование структуры гетерогенного материала с инвариантным превращением и сменой знака приращения одной из масс трехфазной области // Перспективные материалы. - 2009. - № 7. - С. 199-203.
6. Луцык В.И., Воробьева В.П. Смена знака приращения массы при перемещении трех горизонтальных материальных точек по прямолинейным направляющим // Вестник Восточно-Сибирского гос. технологич. ун-та. - Улан-Удэ: Изд-во ВСГТУ, 2010. - № 1. - С. 21-25.
7. Lutsyk V.I., Zelenaya A.E., Zyryanov A.M. Specific Features of the Crystallization of Melts in Systems with a Transition from Syntectic Equilibrium to Monotectic Equilibrium // Crystallography Reports. - 2009. - V. 54. - No 7. - P. 1300-1307.
8. Еременко В.Н. Избранные труды. Воспоминания. К 100-летию со дня рождения. - Киев: Наукова думка, 2011. - 664 с.
9. Еременко В.Н., Хоружая В.Г., Штепа Т.Д. Фазовые равновесия в области кристаллизации сплавов системы Ti-Ru-Ir // Порошковая металлургия. - 1987. - № 11. - С. 72-77.

10. Materials Science International Team MSIT, and Khorujaya, Vera, Korniyenko, Kostyantyn: *Ir-Ru-Ti (Iridium - Ruthenium - Titanium)*. Effenberg, G., Ilyenko, S. (ed.). SpringerMaterials - The Landolt-Börnstein Database - ([http://www.springermaterials.com/docs/info/10916070\\_53.html](http://www.springermaterials.com/docs/info/10916070_53.html)).
11. Луцык В.И., Воробьева В.П. Исследование условий смены типа трехфазного превращения в системе Ti-Ir-Ru // Перспективные материалы. - 2011. - № 13. – С. 191-197.

## ОСОБЕННОСТИ УСТАЛОСТНОГО РАЗРУШЕНИЯ ЛЕГКИХ СПЛАВОВ С НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫМИ ПОВЕРХНОСТНЫМИ СЛОЯМИ

*Н.В. Скрипняк, студент, А.М. Жармухамбетова, студент, В.В. Скрипняк, аспирант, И.К. Ваганова, аспирант.*

*Научный руководитель: д. ф-м.н., проф. В.А. Скрипняк  
Томский государственный университет, 634050, г. Томск, Ленина, 36,  
Email: natali.skrp@mail.ru*

Формирование наноструктурированных поверхностных слоев методами интенсивной поверхностной деформации приводит к повышению пределов усталости алюминиевых и магниевых сплавов в малоциклового области на 10 – 15 % по сравнению со значениями для материалов в состоянии поставки. Эффект повышения циклической долговечности при формировании поверхностных структурированных слоев в этих сплавах подобен эффекту от создания объемной субмикроструктурной структуры методами интенсивной пластической деформации. Анализ макростроения и микростроения усталостных изломов дает ценную информацию о закономерностях формирования усталостных трещин в легких сплавах и влияния структурированных поверхностных слоев на усталостное разрушение [1].

Для выяснения физических механизмов повышения циклической долговечности образцов легких сплавов со структурированными поверхностными слоями были выполнены фрактографические исследования поверхностей усталостного разрушения после циклического осевого растяжения-сжатия.

Испытания в малоциклового области усталости проведены на образцах сплавов в состоянии поставки и после формирования структурированных слоев методом поверхностного упрочнения. Поверхностная обработка с целью формирования структурированных слоев выполнялась с использованием вольфрамового инструмента с плоской головкой при частотах воздействия от 16 кГц до 20 кГц. Подбирались и воспроизводились режимы обработки по длительности, усилиям прижима и частотам воздействия инструмента. Исследовались образцы сплава АМг6 со следующим химическим составом: Fe – 0,351 %, Si – 0,310 %, Mn – 5,977 %, Ti – 0,0843 %, Cu – 0,086 %, Mg – 6,124 %, Zn – 0,203 %, Al – остальное, а также сплава Ма8-1 с составом: Mn -1,4176 %; Al -0,2338 %; Ce – 0,1449 %; Si – 0,0851 %; La – 0,0625 %; Fe -0,0024 %, Zn – 0,0154 %; Mg – остальное.

Образцы изготавливались из листового проката толщиной 1,5 и 2,0 мм для сплавов АМг6 и Ма8-1 соответственно в состоянии поставки и после формирования

структурированных поверхностных слоев [2]. Образцы вырезались вдоль направления проката и подвергались испытаниям на циклическое растяжение-сжатие с симметричным циклом нагрузки и заданных уровнях амплитуды нагрузки. Испытания проведены с коэффициентом симметрии циклов нагружения  $R = -1$ . Изменением нагрузки осуществлялось по синусоидальному закону с частотой 1 Гц. При каждой амплитуде проводилось испытание 6 образцов для каждой из четырех партий. Все испытания проведены при температуре 25 °С.

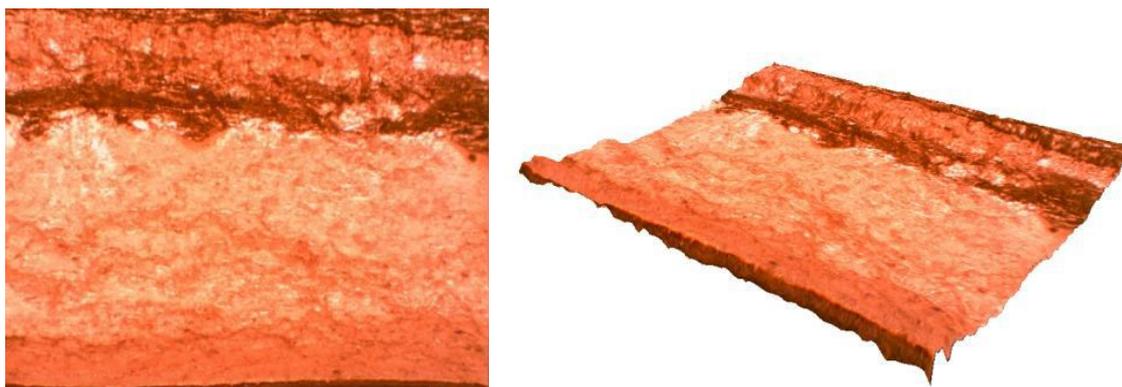
Испытания образцов сплава АМг6 с в малоцикловой области были проведены при амплитудах напряжения которые были выбраны равными 1,42 , 1,28 , 1,20 , 1,14 , 0,85 и 0,57  $\sigma_{0.2}(\text{Исх})$ . В состоянии поставки сплав АМг6 имел предел текучести  $\sigma_{0.2}(\text{Исх}) = 140 \pm 5$  МПа при скорости деформации  $5 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ . После формирования поверхностных структурированных слоев условный предел текучести возрос до  $165 \pm 5$  МПа.

Испытания образцов сплава Ма8-1 в малоцикловой области были проведены при амплитудах напряжения, равных 1,0 , 0,908 , 0,818, 0,8 и 0,725  $\sigma_{0.2}(\text{Исх})$ . Сплав в состоянии поставки имел условный предел текучести вдоль направления прокатки  $\sigma_{0.2}(\text{Исх}) = 112 \pm 5$  МПа при скорости деформации  $5 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$  Условный предел текучести сплава после поверхностной обработки слоями составил  $142,5 \pm 5$  МПа.

Характерный вид усталостного разрушения образца сплава Ма8-1 после знакопеременного растяжения-сжатия показан на рис. 1.



Рис. 1. Образец сплава Ма8-1 с поверхностными структурированными слоями после усталостного разрушения



а

б

Рис. 2 – Фрагмент поверхности разрушения образца АМг6 в состоянии поставки при амплитуде нагружения 211 МПа и их 3D реконструкция

На рис. 3 показаны фрагмент характерной поверхности усталостного разрушения сплава АМг6 со структурированными поверхностными слоями при

амплитуде нагружения 211 МПа и частоте 1 Гц (2094 цикла нагружения до разрушения).

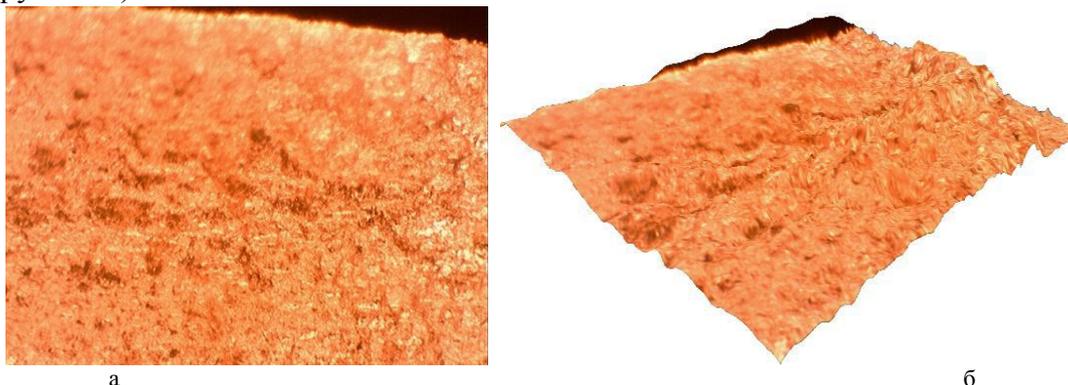


Рис. 3. Фрагмент поверхности разрушения образца АМг6 со структурированными поверхностными слоями при амплитуде нагружения 211 МПа и их 3D реконструкция

Анализ строения поверхности изломов, показанных на рис. 2 и 3 свидетельствует о том, что в рассмотренных условиях нагружения сплав АМг6 разрушается вязко. Усталостная трещина в сплаве АМг6 в состоянии поставки распространялась с поверхности. На рельефе обнаруживается набор четких ступенек, образующие которых напоминают линии Валнера [3].

Рельеф излома образца сплава со структурированными поверхностными слоями характеризуется наличием ямок и бороздок. Различия рельефа поверхностей усталостного излома, полученного при одинаковых условиях нагружения на образцах сплава АМг6 в состоянии поставки и со структурированными поверхностными слоями объясняет двукратное различие количества циклов до разрушения (940 цикла для материала в состоянии поставки, 2094 циклов для материала со структурированными поверхностными слоями).

Для анализа фрактальной структуры поверхности разрушения материалов был использован подход [4]. Для количественного описания фракталов используется фрактальная размерность, которая описывает инвариантность статистических характеристик при изменении масштаба. Для полного описания мультифракталов требуется не одна, а целый спектр фрактальных размерностей. Использование мультифрактального подхода позволяет выделить в изучаемом объекте вложенные фрагменты (подмножества), для каждого из которых наблюдаются свои свойства самоподобия. Для определения хаусдорфовой или фрактальной размерности были проанализированы изображения поверхности разрушения.

Для определения фрактальной размерности использован метод триангуляции [5]. В методе триангуляции сетка с размером ячейки в одну единицу измерения  $l$  помещается на поверхность. Это определяет положения вершин набора треугольников. Когда, например,  $l = X/4$ , поверхность покрыта 32 треугольниками различной площади, наклонёнными под разными углами по отношению к плоскости  $xy$ . Площади всех треугольников рассчитываются и суммируются, чтобы получить приближённую площадь поверхности  $S(l)$ , соответствующую  $l$ . Размер сетки затем уменьшается последовательно в два раза на каждом шаге, как и раньше, процесс продолжается до тех пор, пока  $l$  не станет равным расстоянию между двумя соседними точками. Наклон графика  $S(l)$  от  $\log(1/l)$  при этом соответствует  $D_f - 2$ . Метод реализован в программном комплексе Gwyddion-2.25 (Free Software Foundation. Авторские права © 2004–2007, 2009–2011 Petr Klapetek, David Nečas,

Christopher Anderson). Проекция линейного участка на ось масштабов позволяет определить длину корреляции.

На рис. 4 показаны диаграммы  $S(l)$  от  $\log(1/l)$  рельефа поверхности усталостного излома образца сплава АМг6 в состоянии поставки (а) после нагружения 940 циклами растяжения – сжатия с амплитудой 211 МПа и частотой 1 Гц, и образца со структурированными поверхностными слоями (б) после 2094 циклов растяжения – сжатия с амплитудой 211 МПа и частотой 1 Гц.

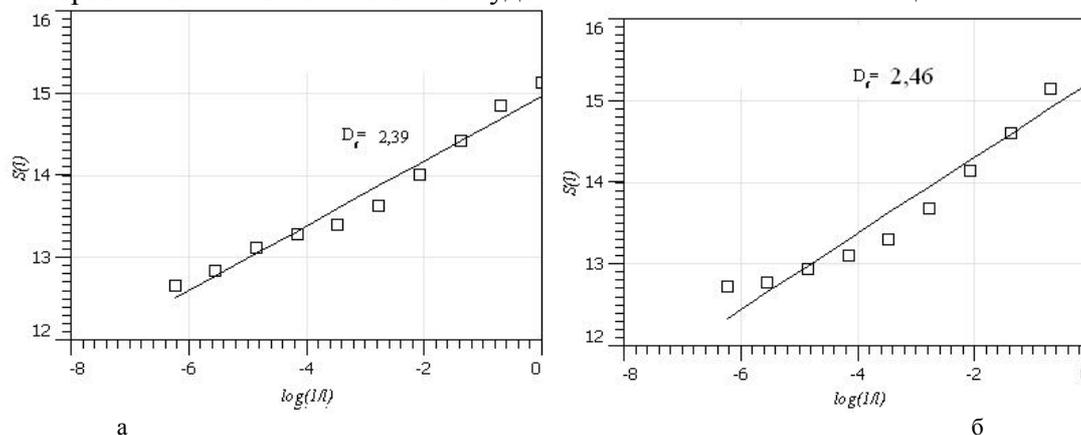


Рис. 4 – Диаграмма  $S(l)$  от  $\log(1/l)$  рельефа поверхности усталостного излома образца сплава АМг6

Формирование структурированных поверхностных слоев приводит к увеличению фрактальной размерности поверхности усталостного разрушения в малоцикловой области нагружения.

На рис. 5 показаны диаграммы  $S(l)$  от  $\log(1/l)$ , полученные при анализе рельефа поверхности усталостного излома образца сплава Ма8-1 в состоянии поставки (а) после нагружения 665 циклами растяжения – сжатия с амплитудой 104 МПа и частотой 1 Гц, и образца со структурированными поверхностными слоями (б) после 871 циклов нагружения в тех же условиях.

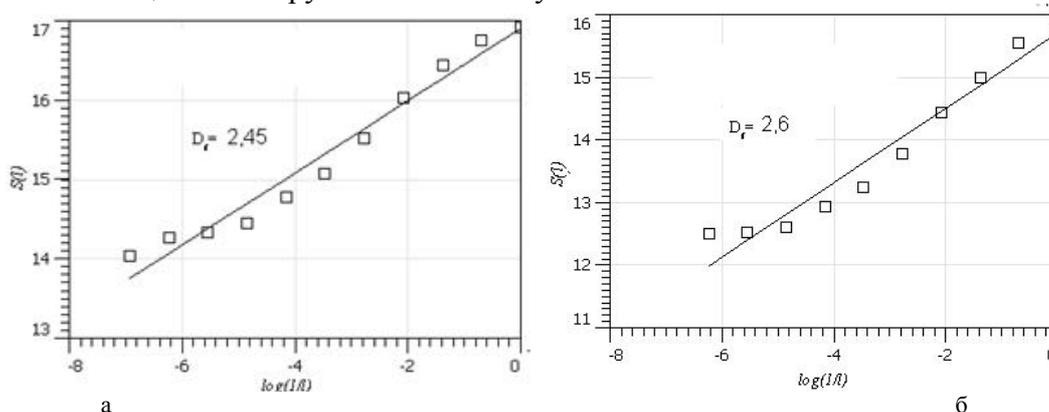


Рис. 5 – Диаграмма  $S(l)$  от  $\log(1/l)$  рельефа поверхности усталостного излома образца сплава Ма8-1

Величина фрактальной размерности Хаусдорфа  $D_f$  рельефа поверхности усталостного разрушения образцов сплава Ма8-1 при формировании поверхностных структурированных слоев увеличилась с 2,29 до 2,60, а в сплаве АМг6 с 2,39 до 2,57.

Повышение долговечности и циклической прочности легких сплавов при создании поверхностных структурированных слоев может быть объяснено

возникновением в них внутренних остаточных сжимающих напряжений, приводящих к задержке зарождения усталостных трещин. Полученный линейный характер зависимости  $\Delta s/2 - \lg N$  в малоцикловой области (до  $5 \cdot 10^4$  циклов нагружения) исследованных магниевого и алюминиевого сплава согласуется с данными, полученными для крупнокристаллических и ультрамелкозернистых сплавов [6,7]. Увеличение коэффициента наклона в зависимости  $\Delta s/2 - \lg N$  для сплавов с поверхностными структурированными слоями согласуется с аналогичным эффектом для сплавов с объемной ультрамелкой зеренной структурой, полученной методами равноканального углового прессования [6]. Таким образом, формирование ультрамелкозернистой структуры как в объеме сплава, так и только на его поверхности приводит к повышению циклической долговечности.

Для повышения циклической долговечности легких сплавов на основе алюминия и магния при сохранении пластичности и вязкого характера разрушения целесообразно поверхностные слои с нано- и субмикроструктурной зеренной структурой.

Для сплавов АМг6 и Ма8-1 формирование структурированных поверхностных слоев приводит к увеличению фрактальной размерности поверхности усталостного разрушения.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 12-01-00805) и Министерства образования и науки Российской Федерации, Соглашения 14.В37.21.0441 и 14.132.21.1700.

#### Список литературы

1. Оксогоев А.А., Скрипняк В.А., Окунева Т. // В. кн. Перспективные материалы и технологии для ракетно-космической техники. Под ред. А.А. Берлина, И.Г. Ассовского. М.: ТОРУС ПРЕСС, 2007. Т.3. С.101-109.
2. ASTM E606 – 09 Practice for Strain-Controlled Fatigue Testing. Downloaded/printed by Tomsk State University pursuant to License Agreement.
3. Фрактография и атлас фрактограмм: Справочник. Пер. с англ. Под ред. М.Я. Бернштейна. М.: Металлургия, 1982. –489 с.
4. D. K. Jha , D. S. Singh, S. G. and A. Ray //A letter Journal Exploring The Frontiers of Physics. - 2012. - V. 98. –P. 44006-p2.
5. Ficker T.// J. Eng. Mech. 2010. - V.136. - N.2. –P. 174–178.
6. Mughrabi H., Hoppel H. W. // Int. J. of Fatigue, 2010. V. 32. P. 1413–1427.
7. Lv F., Yang F., Duan Q.Q., et. al. // Scripta Materialia. 2009. -V. 61. –P. 887–890.

#### ВЛИЯНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ НА ЦИКЛИЧЕСКУЮ ДОЛГОВЕЧНОСТЬ МАГНИЕВОГО СПЛАВА

*Н.В. Скрипняк, студент, А.М. Жармухамбетова, студент, В.В. Скрипняк, аспирант*

*Научный руководитель: д. ф-м.н., проф. В.А. Скрипняк*

*Томский государственный университет*

*634050, г. Томск, Ленина, 36,*

*Email: [natali.skrp@mail.ru](mailto:natali.skrp@mail.ru)*

Одной из актуальных научно-технических проблем является разработка методов повышения усталостной прочности и долговечности легких сплавов на

основе алюминия и магния. В последнее время большой интерес проявляется к использованию различных технологий поверхностной обработки легких сплавов с целью повышения прочностных свойств [1-4].

Цель данной работы состояла в изучении влияния наноструктурированных поверхностных слоев на циклическую долговечность магниевого сплава Ма8-1 и алюминиевого сплава АМг6.

Для достижения цели проведены экспериментальные исследования механического поведения плоских образцов сплавов в условиях знакопеременного растяжения – сжатия. Испытания проведены на образцах сплавов в состоянии поставки и после формирования структурированных слоев методом интенсивной поверхностной пластической деформации. Исследовались образцы сплава АМг6 со следующим химическим составом: Fe – 0,351 %, Si – 0,310 %, Mn – 5,977 %, Ti – 0,0843 %, Cu – 0,086 %, Mg – 6,124 %, Zn – 0,203 %, Al – остальное, а также сплава Ма8-1 с составом: Mn -1,4176 %; Al -0,2338 %; Ce – 0,1449 %; Si – 0,0851 %; La – 0,0625 %; Fe -0,024 %, Zn – 0,0154 %; Mg – остальное.

Из листового проката каждого сплава были изготовлены по четыре партии образцов типа IV по ГОСТ 25.502-79 [5].

Образцов изготавливалась из листового проката толщиной 1,5 и 2,0 мм для сплавов АМг6 и Ма8-1 соответственно в состоянии поставки и после формирования структурированных поверхностных слоев. Образцы вырезались вдоль направления проката и подвергались испытаниям на циклическое растяжение-сжатие с симметричным циклом нагрузки и заданных уровнях амплитуды нагрузки.

Поверхностная обработка с целью формирования структурированных слоев выполнялась с использованием вольфрамового инструмента с плоской головкой при частотах воздействия от 16 кГц до 20 кГц. Подбирались и воспроизводились режимы обработки по длительности, усилиям прижима и частотам воздействия инструмента. При использованных режимах поверхностной обработки повреждений поверхности инструмента не возникало.

Перед обработкой поверхности всех образцов шлифовались наждачной бумагой с зернистостью по ГОСТ 3647-80 от М6 до М20 для получения равномерной шероховатости 0,32 – 0,16 мкм по ГОСТ 2789-73. Образцы алюминиевого сплава шлифовались в сухом режиме, образцы магниевого сплава при добавлении на поверхность технически чистого скипидара. Добавление скипидара способствовала защите поверхности от образования гидратов магния.

В результате обработки на всей поверхности образцов формировались структурированные поверхностные слои деформированного материала с повышенной плотностью дефектов структуры. В сплаве АМг6 толщина поверхностного упрочненного слоя составляла 50 мкм, а в сплаве Ма8-1 – 70 мкм. В поверхностных слоях формировалась повышенная плотность дефектов структуры и зеренная структура с более высокой концентрацией зерен микронного и субмикронного размера. На поверхностных слоях образцов толщиной до 5 мкм с размерами зерна до 500 нм в сплаве Ма8-1 и 200 -700 нм в сплаве АМг6.

Испытания в малоцикловой области нагружения проводились на сервогидравлическом испытательном стенде Instron VHS 40/50-20.

Образцы закреплялись в захваты симметрично оси и центра рабочей части. Непрерывная регистрация усилий деформирования осуществлялось с использованием сертифицированного датчика усилий DYNACELL Ser. N. 58086.

Регистрация перемещения подвижного захвата осуществлялось непрерывно с временным разрешением 0,001 с и пространственным разрешением 0,0005 мм.

Для обеспечения условий осевого растяжения-сжатия плоских образцов при циклическом деформировании был использован оригинальный блок поддержки боковой поверхности образцов.

Для уменьшения трения между образцами и поддерживающими пластинами устанавливались прокладки из фторопластовой ленты (Ф-4) толщиной 0,1 и 0,2 мм. Усилия прижима по боковой поверхности образцов определялись экспериментально для образцов разной геометрии при заданных условиях нагружения (амплитуды усилий).

При подобранных усилиях сжатия боковой поверхности образцов через фторопластовую антифрикционную прокладку образцы сохраняли симметрию вплоть до развития усталостного разрушения. Испытания проведены для режимов одноосного циклического растяжения - сжатия с коэффициентом симметрии  $R = -1$  [5]. Изменением нагрузки осуществлялось по синусоидальному закону с частотой 1 Гц. При каждой амплитуде проводилось испытание 6 образцов для каждой из четырех партий. Все испытания проведены при температуре 25 °С.

На рис.1 показаны диаграммы деформирования на первом (сплошные линии) и последнем перед разрушением (пунктирная линия) циклах нагружения образцов сплава АМгб с поверхностными структурированными слоями. Диаграммы получены при частоте нагружения 1 Гц и амплитудах нагружения 211 МПа.

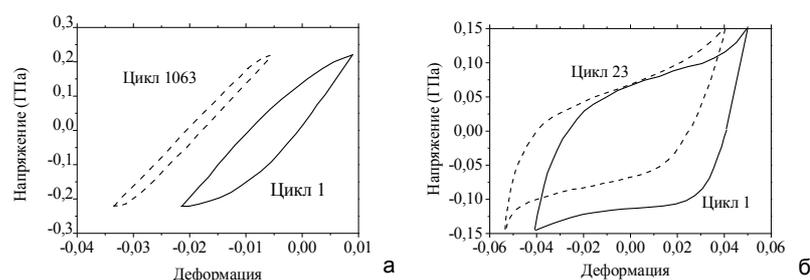


Рис.1 Диаграммы напряжение-деформация при циклическом нагружении сплава АМгб (а) и Ма8-1 (б) со структурированными поверхностными слоями

На рис.2 показаны полученные зависимости амплитуда напряжения  $\Delta\sigma_a/2$  – логарифм количество циклов до разрушения  $\lg N$  для алюминиевого сплава АМгб магниевого сплава Ма8-1 со структурированными поверхностными слоями, сформированными методами интенсивной поверхностной пластической деформации (линии 1), а также в состоянии поставки (линии 2).

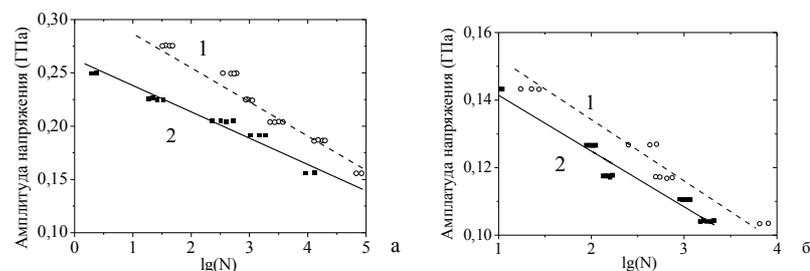


Рис. 2 Зависимости  $\Delta\sigma/2 - \lg N$  для образцов сплава АМгб (а) и Ма8-1 (б)

На рисунке 2б показаны данные для образцов сплава Ма8-1, вырезанных вдоль направления прокатки. Наличие поверхностных структурированных слоев повышает предел усталости при N=104 более, чем на 10 %, при N= 103 - на 25 % . Наиболее существенное повышение предела усталости имеет место в малоцикловой области при 102 циклов нагружения. Формирование поверхностных структурированных слоев на листовом прокате как алюминиевого сплава АМг6, так и магниевого сплава Ма8-1, повышает предел усталости в малоцикловой области.

Формирование наноструктурированных поверхностных слоев приводит к повышению пределов усталости исследованных сплавов в малоцикловой области на 10 – 15 % по сравнению со значениями для материалов в состоянии поставки. Формирование поверхностных структурированных слоев на листовом прокате легких алюминиевых и магниевых сплавов приводит к формированию ассиметричных петель механического гистерезиса в условиях циклического растяжения сжатия. С ростом циклов нагружения в малоцикловой области степень ассиметрии уменьшается, что обусловлено эволюцией дефектной структуры связанной с деформационным упрочнением сплавов.

Эффект повышения циклической долговечности при формировании поверхностных структурированных слоев в этих сплавах аналогичен эффекту от создания объемной субмикроструктурной структуры методами интенсивной пластической деформации [3].

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 12-01-00805) и Министерства образования и науки Российской Федерации, Соглашения 14.В37.21.0441 и 14.132.21.1700.

#### Список литературы

1. Шанявский А.А. Моделирование усталостных разрушений металлов. Синергетика в авиации. Уфа: Изд-во НТЛ «Монография», 2007. –507 с.
2. Оксогоев А.А., Скрипняк В.А., Окунева Т. // В. кн. Перспективные материалы и технологии для ракетно-космической техники. Под ред. А.А. Берлина, И.Г. Ассовского. М.: ТОРУС ПРЕСС, 2007. Т.3. С.101-109.
3. Mughrabi H., Hoppel H. W. // Int. J. of Fatigue, 2010. V. 32. P. 1413–1427.
4. Lv F., Yang F., Duan Q.Q., et. al. // Scripta Materialia. 2009. V. 61. P. 887–890.
5. ГОСТ 25.502-79 - Расчеты и испытания на прочность в машиностроении. Методы механических испытаний металлов. Метод испытаний на усталость.

#### ВЛИЯНИЕ СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ И НАНОШПИНЕЛИ МАГНИЯ НА СВОЙСТВА ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА.

*С.А. Слепцова, к.т.н., доц., Ю.В. Кириллина, магистрант гр. В-М-Х-12*

*Северо-Восточный федеральный университет,  
677000, г. Якутск, ул. Белинского, 58, тел. (4112)-365-132*

*E-mail: kirillina\_yv@mail.ru*

Современные машины и механизмы насчитывают в конструкциях десятки, сотни и тысячи уплотнительных устройств, от работоспособности, надежности и долговечности которых зависит в значительной степени надежность

функционирования всего механизма. Как показывает анализ эффективности работы в регионах Севера производительность техники в зимний период снижается в среднем в 1,5 раза, наработка до отказа падает в 2-3 раза, фактический срок службы по сравнению с нормальным сокращается в 2-3,5 раза [1]. В связи с этим разработка перспективных уплотнительных материалов с улучшенным комплексом физико-механических и триботехнических свойств, является одним из актуальных направлений полимерного материаловедения.

Использование в качестве наполнителей слоистых силикатов, приведенных в активное состояние с использованием приемов механоактивации, является перспективным методом модификации политетрафторэтилена для получения полимерных композиционных материалов. Получаемые из них частицы однородны по размерам и имеют хлопьевидную форму, что может способствовать повышению механических свойств композитов, во-вторых, исходный материал является достаточно легкодоступным [2].

В работе показаны результаты исследования триботехнических испытаний, физико-механические показатели композиционного материала содержащего серпентинит, а также композита содержащего бинарный наполнитель - серпентинит и нанопинель магния (НШ). Наполнение слоистыми силикатами приводит к повышению износостойкости, при снижении физико-механических показателей. Для сохранения высоких триботехнических характеристик, но и повышения деформационно-прочностных показателей эффективно введение бинарного наполнителя – силиката и шпинели магния. Также введение шпинели магния способствует улучшению совместимости компонентов композита, который усиливает адгезионное взаимодействие компонентов в композите вследствие эффективного участия шпинели магния в формировании граничного слоя на границе раздела «полимер-серпентинит». Кроме того, структурно-активный наполнитель, может способствовать увеличению ориентации и порядка макромолекул при трении, участвуя в трибохимических процессах трибодеструкции полимера и последующего структурирования [3].

Для оценки влияния наполнителей на процессы трения и изнашивания композитов проведены исследования поверхностей трения методом ИК-спектроскопии. Известно предположение, что в результате трибохимических реакций под действием некоторых металлов образуются соли карбоновых кислот [4]. В дальнейшем они могут выступать в роли ингибиторов окислительных трибопроцессов в результате сшивки отдельных фрагментов распада макромолекул по механизму образования, например, эфирных группировок. В ИК-спектрах поверхностей трения композитов обнаружены пики, которые могут относиться к фрагментам солей карбоновых кислот и эфирных группировок. Сравнение интенсивностей пиков в зависимости от содержания наполнителей выявило значительное влияние НШ на окислительные процессы в композите, происходящие при трении.

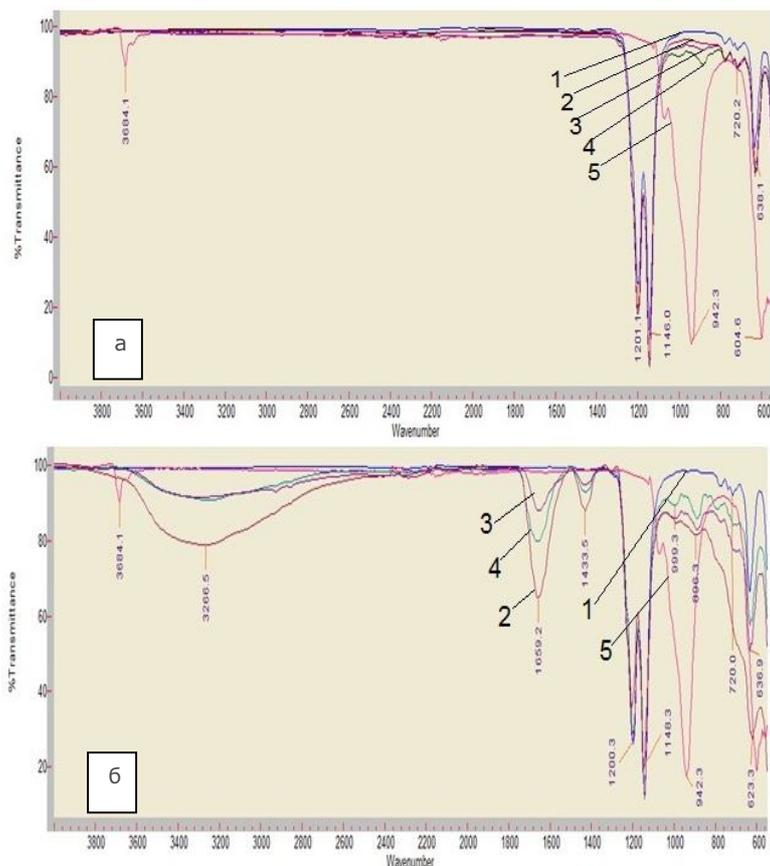


Рис. 1. ИК-спектры ПТФЭ, модифицированного серпентинитом и наношпинелью магния в зависимости от содержания наполнителя: а - до трения; б – после трения.  
Примечание: 1- ПТФЭ; 2 - ПТФЭ+1%С+1%НШ; 3- ПТФЭ+1,8%С+0,2%НШ; 4 – ПТФЭ+4,5%С+0,5%НШ; 5 – серпентинит

Методом рентгеновской дифракции показано, что введение шпинели магния приводит к исчезновению на рентгенограммах композитов межслоевых рефлексов силиката, что означает эксфолиацию частиц силиката на монослой под действием интеркаляции полимера в межслоевое пространство силиката.

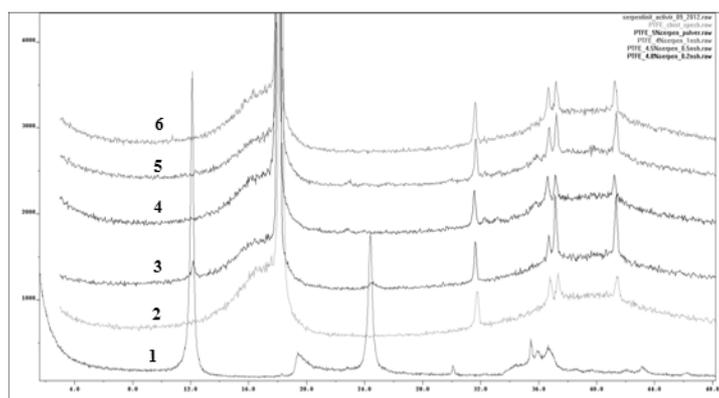


Рис. 2. Рентгенограммы: 1) серпентинита, обработанного в планетарной мельнице; 2) исходного ПТФЭ; 3) ПТФЭ, содержащего 5 мас.% серпентинита; 4) ПТФЭ, содержащего 4,8 мас. % серпентинита и 0,2 мас.% НШ; 5) ПТФЭ, содержащего 4,5 мас.% серпентинита и 0,5 мас.% НШ; 6) ПТФЭ, содержащего 4 мас.% серпентинита и мас% НШ

Методом растровой электронной микроскопии изучены надмолекулярная структура композитов в объеме материала в зависимости от содержания наполнителя. Структура композита, содержащего серпентинит с НШ в отличие от структуры ПТФЭ, содержащего только серпентинит, характеризуется формированием однородных структурных элементов. На микрофотографиях композитов, содержащих серпентинит и НШ, на границах раздела полимер-силикатная пластинка просматриваются связывающие «нити» из макромолекул полимера, которые могут быть сформированы вследствие влияния шпинели магния.

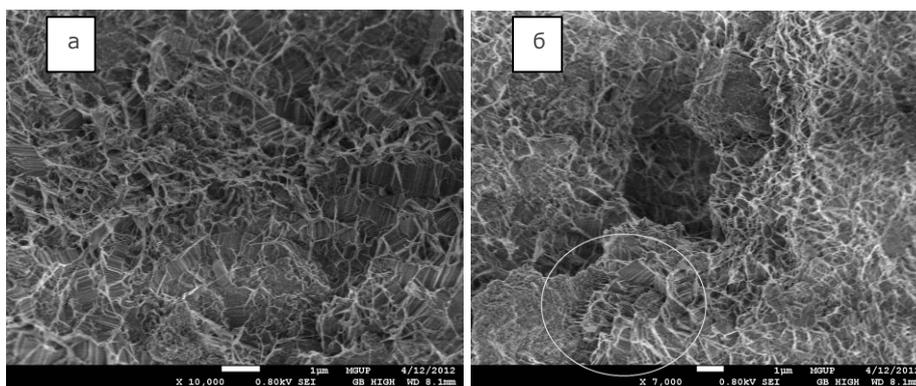


Рис.3. Микрофотография надмолекулярной структуры композита, содержащего 4,5% серпентинита и 0,5% наношпинели магния

Таким образом, разработаны новые материалы, характеризующиеся повышенной износостойкостью и эластичностью. Показано, что полученные композиты при низком содержании наполнителя (2 - 5 мас. %) обладают комплексом существенно улучшенных свойств по сравнению с ненаполненными полимерами и промышленно выпускаемыми материалами на основе ПТФЭ. Показана эффективность использования комплексной модификации ПТФЭ для разработки триботехнических материалов: одновременное введение серпентинита и наношпинели магния в качестве наполнителя ПТФЭ позволило значительно повысить износостойкость материала при сохранении высоких значений деформационно-прочностных характеристик. Выявлено, что дополнительное введение наношпинели магния способствовало формированию интеркалированной полимер-силикатной структуры.

#### Список литературы

1. Охлопкова А.А., Виноградов А.В., Пинчук Л.С. Пластики, наполненные ультрадисперсными неограниченными соединениями. - Гомель: ИММС НАНБ. - 1999.- 164 с.
2. Суздаев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. - М.: КомКнига, 2006. - 592 с.
3. Охлопкова А.А., Виноградов А.В., Краснов А.П., Устыч Ю.Н. Особенности трибохимических процессов в наполненном политетрафторэтилене // Трение и износ, 1997, т.18, №1.- С.114-120.
4. Белый В.А., Егоренков Н.И., Плескачевский Ю.М. Термо- и трибоокислительные процессы. – М.: Химия. 1987. – 342 с.

## **АНАЛИЗ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ В НАНОВОЛОКНЕ CuAu I ПРИ ОДНООСНОЙ ДЕФОРМАЦИИ**

*А.А. Сосков<sup>1</sup>, аспирант, А.В. Яшин<sup>2</sup>, к.ф.-м.н., доц., М.Д. Старостенков<sup>2</sup>, д.ф.-м.н.,  
проф., В.И. Мясникова<sup>1</sup>, студент*

<sup>1</sup>*Сибирский государственный индустриальный университет,  
654007, Новокузнецк, ул. Кирова, д.42, тел. (3843) 46-22-77*

*E-mail: [gromov@physics.sibsiu.ru](mailto:gromov@physics.sibsiu.ru)*

<sup>2</sup>*Алтайский государственный технический университет  
656038, Барнаул, пр. Ленина, 46,*

*E-mail: [genphys@mail.ru](mailto:genphys@mail.ru)*

Свойства материалов на макро- и наноуровнях часто отличаются. Например, прочность нановолокон в десятки раз выше, чем у обычных образцов. В ряде случаев встречается явление эффекта памяти формы, которое не наблюдается на макроуровне. Механизмы структурно-энергетических превращений в различных режимах деформации определяют прочностные свойства материалов, то есть свойства твердых тел сопротивляться разрушению и необратимому изменению формы. Задача изучения механизмов структурно-энергетических превращений, происходящих в процессе высокоскоростной деформации нановолокон чистых металлов и сплавов, интересна с точки зрения развития теоретических представлений о свойствах нанобъектов и создания новых видов наноматериалов.

Эксперимент проводился на расчетном блоке, имитирующем трехмерное нановолокно CuAu I. Для расчета динамики атомной структуры был применен метод молекулярной динамики с использованием парных потенциалов Морзе. Применение потенциала Морзе хорошо себя оправдывает при исследовании большинства дефектов, образующихся в ходе структурно-энергетических превращений в процессе деформации.

На полученной зависимости запасенной энергии деформации кристалла от времени растяжения можно выделить четыре основные этапа структурно-энергетических превращений: квазиупругой деформации, пластической деформации, течения (образования шейки) и разрушения (рис.1). Начальный этап – это квазиупругая деформация, когда происходят небольшие смещения атомов и отсутствуют какие-либо дефекты. На данном участке графика запасаемая энергия изменяется квазилинейно. Первая стадия завершается через 63 пс в точке бифуркации энергии, что соответствует величине относительной деформации 18,98 %. Уровень запасенной энергии оказывается достаточным для того, чтобы в расчетном блоке кристалла произошли структурные изменения. Отмечен сдвиг вдоль плоскости {010}. Он характеризуется коллективным перемещением групп атомов вдоль оси деформации. Можно утверждать, что накопление деформирующего напряжения приводит к проскальзыванию вдоль плоскостей {010}. Данный факт легко видеть при отображении атомов с ГПУ топологией ближайших соседей, расположенных в плоскостях, параллельных плоскости {010} (рис.2). Завершению стадии I предшествует возникновение и накопление точечных дефектов – вакансий, атомов замещения и межузельных атомов (пар Френкеля), которые, по-видимому, являются результатом аннигиляции межузельного атома сорта К с вакансией в узле, соответствующем сорту L. Стадия пластической деформации (участок II на рис.1) характеризуется кривой с насыщением с

несколькими точками бифуркации запасаемой энергии квазиупругой деформации. Они соответствуют появлению новых структурных и сверхструктурных дефектов и сдвигам частей нановолокна друг относительно друга.

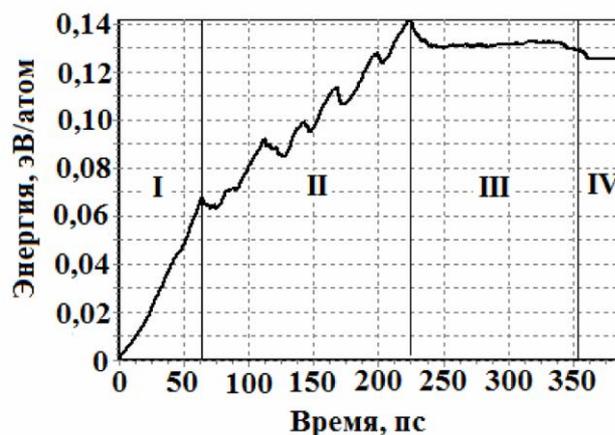


Рис. 1. Изменение запасенной энергии деформации расчетного блока нановолокна CuAu I во время структурно-энергетических превращений в процессе деформации

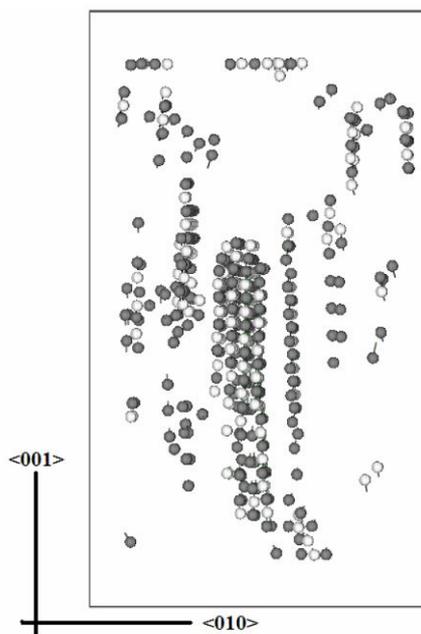


Рис. 2. Атомы с ГПУ топологией ближайших соседей в нановолокне CuAu I на 65 пс деформации. Белым цветом отмечены атомы меди, серым – атомы золота

В конце второй стадии наблюдается образование шейки. На стадии III (течение) перестройка идет преимущественно вблизи «шейки», что отражается на изменении запасенной энергии на этом участке (см. рис.1). После разрушения расчетного блока (разделение на две части) на стадии IV запасенная энергия снижается. Никаких смещений групп атомов друг относительно друга не отмечено, происходит только колебание атомов со скоростями, соответствующими заданной температуре и единичные атомные переходы. Из дефектов наблюдались двойники и межзеренные границы, зародившиеся на второй стадии в результате сдвигов и переориентаций групп атомов.

Таким образом, в докладе рассмотрен процесс образования дефектов при динамической деформации в нановолокне CuAu I на всех стадиях. Установлено, что в конце первой стадии структурно-энергетических превращений в процессе деформации происходит образование вакансий, пар Френкеля и межузельных атомов, на второй стадии отмечены коллективные атомные смещения, образование дислокаций, АФГ и границ зерен.

Исследование выполнено при финансовой поддержке грантов РФФИ в рамках проектов №12-02-31135 мол\_а, № 12-08-06055-г, №12-02-98000-р\_сибирь\_а, №12-01-06067-г, №12-08-98046-р\_сибирь\_а.

### **СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ ДИОКСИДА ТИТАНА**

*А.Ю. Степанов, аспирант, Ю.Н. Дудникова, к.х.н. К.А. Бодак,  
Л.В. Сотникова к.х.н., доц.*

*Кемеровский государственный университет (КемГУ),  
650043, г. Кемерово, ул. Красная, 6, Тел. (3842)-58-79-71*

*E-mail: [sechkar@kemsu.ru](mailto:sechkar@kemsu.ru)*

Использование фотокаталитических материалов на основе нанокристаллического диоксида титана ( $\text{TiO}_2$ ) в технологиях фотокаталитической очистки получило широкое распространение. В основе технологии лежат физико-химические процессы, происходящие в полупроводниках при поглощении фотонов. Под действием УФ света в частицах  $\text{TiO}_2$  электроны возбуждаются в зону проводимости, а дырки генерируются в валентной зоне, избежавшие процесса рекомбинации фотогенерируемые носители заряда принимают участие в окислительно-восстановительных реакциях деструкции молекул веществ, находящихся в контакте с поверхностью этого полупроводника. Для создания самоочищающихся фотокаталитических поверхностей наиболее часто используются две кристаллические модификации  $\text{TiO}_2$  (анатаз и рутил), которые характеризуются высоким квантовым выходом процесса фотокаталитического окисления под действием УФ-излучения (до 80%), высокой фотохимической стабильностью, экологической безопасностью и сравнительно невысокой стоимостью. Применение других веществ ограничено из-за их меньшей, по сравнению с  $\text{TiO}_2$ , эффективностью, токсичностью или растворимостью в воде. Основным недостатком  $\text{TiO}_2$  является его активность под действием только ближнего УФ света, который составляет лишь 8% в солнечном спектре, достигающим поверхности Земли.

Для повышения фотоактивности  $\text{TiO}_2$  необходимо снижать процессы рекомбинации фотогенерируемых носителей заряда путем снижения количества и упорядочивания структурных дефектов в частицах  $\text{TiO}_2$ . Существенным фактором, оказывающим влияние на фотокаталитическую активность полупроводниковых материалов, является степень их кристалличности [1]. Кристаллическая модификация диоксида титана, имеет значительно меньше дефектов в сравнении с его аморфной модификацией, что способствует эффективному перемещению

фотогенерированных зарядов в массе полупроводника, и снижает вероятность протекания процесса рекомбинации. Время жизни свободных носителей заряда больше для кристаллических частиц  $\text{TiO}_2$  в структурной форме анатаза. Вследствие того, что окислительно-восстановительные реакции происходят на поверхности диоксида титана, одним из основных требований, предъявляемых к фотокатализаторам, является наличие развитой поверхности. Поэтому наиболее эффективно процесс фотодеструкции загрязнителей идет на поверхности  $\text{TiO}_2$  в анатазной модификации с удельной поверхностью более  $50 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Высокодисперсное состояние диоксида титана достигается синтезом непористых ультрадисперсных частиц  $\text{TiO}_2$  размером менее  $100 \text{ нм}$ , или созданием мезопористых структур  $\text{TiO}_2$  с развитой поверхностью пор. В настоящей работе было проведено сравнительное исследование адсорбционных свойств и фотокаталитической активности порошков  $\text{TiO}_2$ , обладающих одинаковой удельной поверхностью порядка  $50 \text{ м}^2/\text{г}$ , но отличающихся степенью кристалличности и пористости. Для этого были синтезированы образцы нанокристаллического диоксида титана (ФК\_1 (температура термолиза  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ) и ФК\_2 (температура термолиза  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ )) с содержанием кристаллической фазы 50% и 100%, соответственно, синтез проводили по разработанной ранее методике термического разложения геля титаната аммония [2, 3]. Площадь удельной поверхности образцов, измеренная методом адсорбции, составила  $50 \pm 2 \text{ м}^2/\text{г}$ , размер пор  $2\text{-}4 \text{ нм}$ . Фазовый состав порошков определяли методом рентгенофазового анализа на дифрактометре ДР-02 «РАДИАН» в медном фильтрованном излучении. Рентгеновская трубка БСВ-25, длина волны рентгеновского излучения -  $\lambda=0,154187 \text{ нм}$ , напряжение на аноде –  $30 \text{ кВ}$ , анодный ток –  $10 \text{ мА}$ , интервал измерений по  $2\theta$   $20^\circ\text{-}70^\circ$  с шагом  $0,01^\circ$ . Дифракционные спектры порошковых образцов измерялись в геометрии Брэгга-Брентано. Качественный и количественный анализ полученных рентгенограмм проводили в программе «Powdercell». Средние размеры областей когерентного рассеивания (ОКР) вычисленные по формуле Шерера, ОКР для исследуемых образцов -  $20 \text{ нм}$  и  $30 \text{ нм}$  соответственно.

На рис. 1 представлены рентгенограммы исследуемых образцов, в качестве образца сравнения был взят фотокатализатор марки P25 фирмы Degussa. Этот наиболее часто используемый фотокатализатор, который представляет собой порошок смеси анатаза (88%) и рутила (12%) в соотношении 70:30 с площадью поверхности порядка  $50 \text{ м}^2/\text{г}$  и размерами кристаллитов до  $30 \text{ нм}$  в частицах диаметром  $0,1 \text{ мкм}$ , с содержанием кристаллического  $\text{TiO}_2$  - 99,6 %.

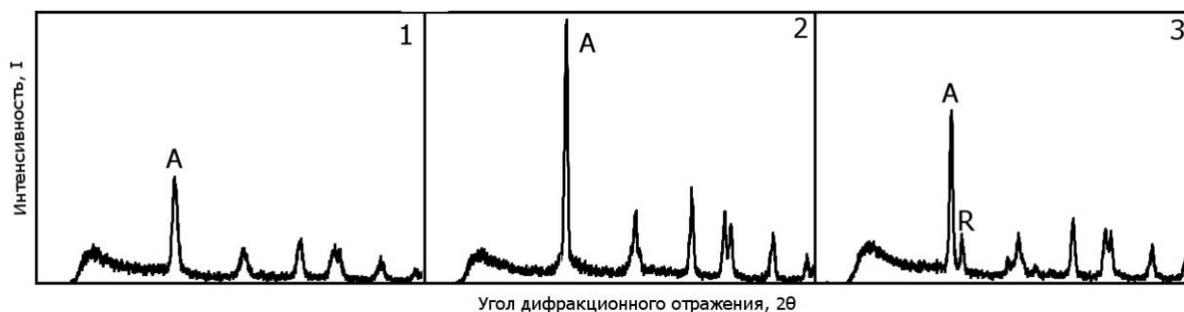


Рис. 1. Рентгенограммы образцов диоксида титана ФК\_1 (1) и ФК\_2 (2).  
Образец сравнения - фотокатализатора P25 (Degussa) (3).

По интенсивности рефлексов рентгенограмм исследуемых образцов и образца сравнения с известным содержанием кристаллического  $\text{TiO}_2$  было рассчитано соотношение между количеством аморфных и кристаллических частиц в полученных образцах. Известно, что от соотношения аморфных и кристаллических частиц в образце зависят адсорбционные и фотокаталитические свойства порошка  $\text{TiO}_2$ . Согласно литературным данным, лучшие адсорбционные свойства наблюдаются у частиц гидратированного диоксида титана. Для полученных нами порошков диоксида титана были проведены сравнительные исследования адсорбционной емкости поверхности с использованием растворов водорастворимых красителей. В исследуемую группу были выбраны катионные ( $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl}$  - метиленовый голубой,  $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_4\text{Cl}$  - сафранин т) и анионные ( $\text{C}_{14}\text{P}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$  - метиловый оранжевый,  $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$  - конго красный) красители.

Сравнение адсорбционной емкости поверхности порошков диоксида титана и исследование кинетики реакции фотодеградации красителей проводили спектрофотометрическим методом. Для этого 0,1 г порошка  $\text{TiO}_2$  помещали в емкость с раствором красителя (концентрацию красителей варьировали в интервале от 3 до 36 мкг красителя на 50 мл воды) и выдерживали заданное время (60 мин. и 1 сутки). Затем отбирали пробы раствора для фотометрического определения убыли концентрации красителя в растворе за счет адсорбции на поверхности порошка диоксида титана. После отбора проб для определения адсорбционных свойств, дисперсии частиц в растворе красителя подвергали облучению лампой ДРТ-125-1 в закрытом пластиковом реакторе при перемешивании. В процессе облучения, через равные интервалы времени (20 минут), отбирали аликвоты раствора красителя. Перед фотометрическим определением концентрации красителя раствор центрифугировали для отделения частиц  $\text{TiO}_2$ . Спектры красителя в фугате регистрировали с помощью спектрофотометра Shimadzu UV-2550. За изменением концентрации красителя в растворе следили по уменьшению интенсивности полосы поглощения красителя с  $\lambda_{\text{max}}$ . Изменение концентрации красителя рассчитывали по формуле:

$$\Delta C_{\text{кр}} = ((C_0 - C_{\tau}) / C_0) \cdot 100\%,$$

где:  $C_0$  - исходная концентрация красителя в растворе,  $C_{\tau}$  - концентрация красителя в фугате после  $\tau$  мин. адсорбции на порошке  $\text{TiO}_2$  или облучения дисперсии.

Облучение дисперсий проводили до полного обесцвечивания раствора в течение 2-х часов. Полученные спектры были использованы для построения кинетических кривых и расчета констант скорости реакции фотодеградации.

Характерные зависимости фотодеградации красителей на частицах фотокатализаторов, на примере красителя – Сафранин Т, приведены на рис.2.

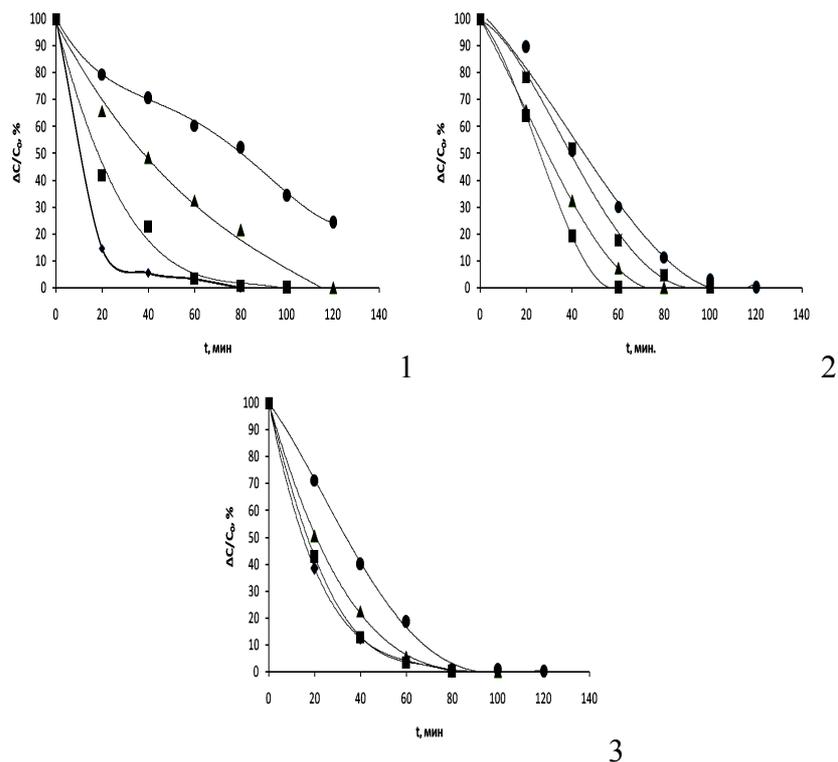


Рис.2. Кинетические кривые фотодеградации красителя - Сафранин Т на исследуемых фотокатализаторах: 1 - ФК\_1, 2 - ФК\_2, 3 – P25. Кривые соответствуют четырем различным концентрациям красителя:  $0,6 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ,  $1,2 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ,  $2,4 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ,  $3,6 \cdot 10^{-6} \text{M}$ .

На рис. 3 приведены данные исследования адсорбции красителей на порошках фотокатализаторов, данные содержат измерения концентрации красителя в растворе до введения  $\text{TiO}_2$ , и его концентрации, измеренные через 60 мин. и спустя 1 сутки.

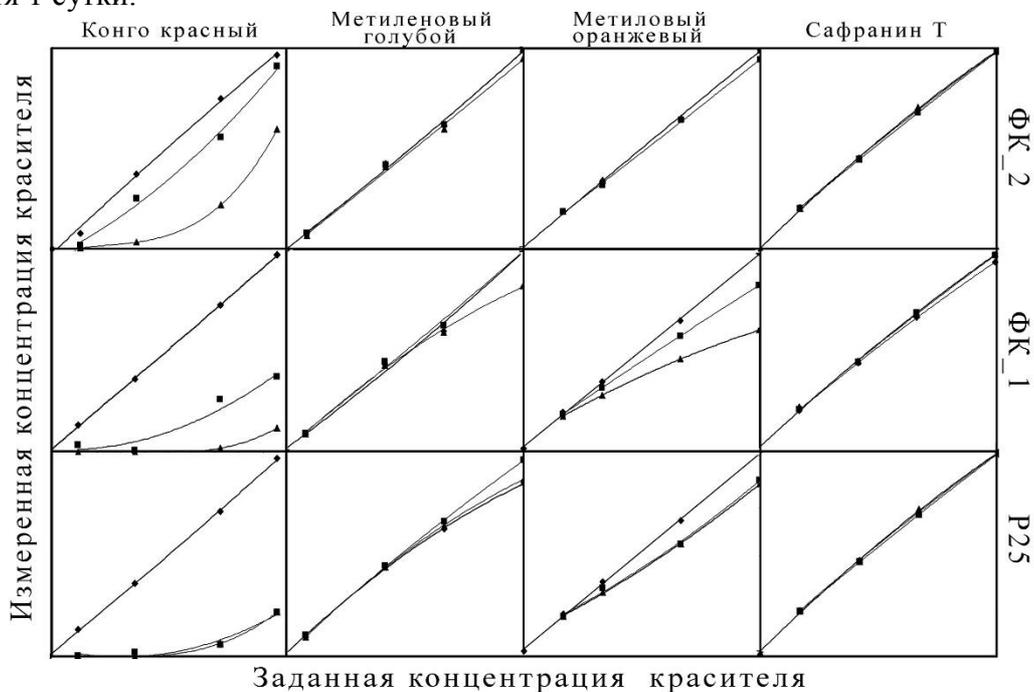


Рис.3. Зависимости изменения концентрации красителей в растворах за счет адсорбции поверхностью порошков фотокатализаторов.

Из полученных данных видно, что сафранин Т не значительно адсорбируется на поверхности частиц диоксида титана, метиловый оранжевый и метиленовый голубой имеют тенденцию окрашивать  $TiO_2$  при использовании их в высоких концентрациях, конго красный почти полностью переходит из раствора на поверхность  $TiO_2$ , т.о. сафранин Т может быть моделью для изучения взаимодействия фотокатализаторов на основе диоксида титана с не адсорбируемыми веществами, а конго красный – модель для изучения веществ с сильной адсорбционной способностью.

Сравнивая фотокаталитическую активность образцов с высоким содержанием кристаллической фазы - ФК\_2 и P25 (см. рис. 2.) можно видеть, что скорость реакции деградации красителя в растворе мало изменяется с ростом его концентрации. Для ФК\_1, который только на половину состоит из кристаллических частиц, характерна очень высокая скорость разложения красителя в малых концентрациях и сильное замедление реакции деградации при высоких концентрациях красителя. Кроме того, было установлено, что частицы ФК\_1 неоднородны по свойствам, часть порошка окрашивается индикаторными красителями в цвет, соответствующий кислотной форме индикатора, в то время как другая часть порошка, окрашена в цвет, соответствующий нейтральной окраске индикатора. В присутствии пероксида водорода порошок ФК\_1 окрашивается в желтый цвет, что также демонстрирует наличие сильных кислотных центров на его поверхности. Видимо, именно кислотные центры поверхности ФК\_1 ответственны за высокую скорость разложения малых количеств красителя, причины снижения эффективности при увеличении концентрации красителя будут исследованы позже.

На поверхности фотокатализатора ФК\_2, полученного термолизом при 800 °С, в значительных концентрациях адсорбируется только краситель - конго красный.

В целом, было замечено, что исследуемые порошки  $TiO_2$  окрашиваются сильнее, чем образец сравнения P25, который после облучения, как правило, не имеет посторонней окраски. Лабораторные образцы ФК\_1 и ФК\_2 остаются окрашенными после облучения при использовании высоких концентраций красителей. Мы полагаем что, данное явление связано с наличием пористой структуры образцов. Однако приобретение поверхностью фотокатализаторами ФК\_2 и P25 окраски не приводит к снижению их фотоактивности.

Следует отметить, что краситель - конго красный почти полностью переходит из раствора на поверхность порошков  $TiO_2$  не зависимо от наличия или отсутствия пор. Спектрофотометрическое исследование показало, что адсорбция этого Кр на поверхности  $TiO_2$  происходит с образованием Н-агрегатов.

На основании полученных результатов можно заключить что, пористая структура частиц  $TiO_2$ , и являющаяся ее следствием повышенная адсорбционная способность фотокатализаторов, не влияет на их фотокаталитическую активность. Однако, при использовании фотокатализаторов в сфере, где важен внешний вид изделия (н-р: строительные материалы), следует учитывать структуру поверхности  $TiO_2$ . Мезопористые частицы можно более эффективно использовать в виде композиционных материалов с фотокаталитическими свойствами, если предварительно заполнить их поры, а в условиях с повышенными концентрациями загрязнителей предпочтительно использовать фотокатализаторы с высоким содержанием кристаллической фазы.

Работа выполнена на приборной базе «ЦКП научным оборудованием КемГУ».

### Список литературы

1. Красная книга микроструктур новых функциональных материалов / под ред. Ю.Д. Третьякова // (выпуск 1), М., МГУ им. М.В. Ломоносова, 2006, 116 С.
2. А.Ю. Степанов, Л.В. Сотникова, А.А. Владимиров, Дягилев Д.В., Ларичев Т.А., Пугачев В.М., Титов Ф.В., Вестник КемГУ, вып. №2 (54), 2013, 8 с.
3. А.Ю. Степанов, Л.В. Сотникова, А.А. Владимиров, Д.В. Дягилев, Ф.В. Титов, Т.А. Ларичев., Ползуновский вестник, №1, 2013, 4 с.

## ПРИМЕНЕНИЕ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗНОСОСТОЙКИХ ГАЗОТЕРМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ИЗ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

*Н.Ф.Стручков, к.т.н.*

*Институт физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова СО РАН,  
677980, г.Якутск, ул. Октябрьская, 1, тел.(4112)-390-597*

*E-mail: [struchkov\\_n@rambler.ru](mailto:struchkov_n@rambler.ru)*

**Введение.** В настоящее время для упрочнения поверхности деталей машин и механизмов широко применяются различные методы порошковой металлургии. Наиболее перспективными из них являются высокоэнергетические технологии нанесения износостойких покрытий (плазменное и газопламенное напыление, плазменная и электродуговая наплавка, электродуговая металлизация проволок и др.). По технико-экономическим показателям наиболее эффективна технология электродуговой металлизации порошковыми проволоками. Для высокоэнергетических технологий нанесения покрытий в основном используются самофлюсующиеся сплавы на никелевой или кобальтовой основе и их смеси с модификаторами из тугоплавких металлов, карбидов, нитридов и различного минерального сырья, которые обеспечивают образование упрочняющих фаз и улучшают структуру. Результатом модифицирования покрытия является формирование мелкозернистой структуры с дисперсными или коагулированными выделениями избыточных фаз (боридов, интерметаллидов и т.д.).

**Методы и методика исследований.** В данной работе обобщены результаты исследований износостойкости электрометаллизационных покрытий с различными модифицирующими добавками. Были исследованы покрытия с добавкой оксида алюминия  $Al_2O_3$  (основа феррохром) и с добавками из концентратов ильменитового Нижне-Куранахского и редкоземельного Томторского месторождений Республики Саха (Якутия) (основа ПГСР4).

Покрытия с тугоплавкими добавками оксида алюминия получены на металлизаторе ЭДУ-500С. Данная модифицированная проволока разработки Института физико-технических проблем Севера СО РАН (ИФТПС), состоит из стальной оболочки и порошковой шихты следующего массового состава: углерод 0,47 - 0,51%; хром 2 – 4%; оксид алюминия 10 – 15%; железо – остальное [1]. Покрытия были получены при следующих режимах напыления: ток  $I=280A$ , напряжение  $U=38B$ , дистанция напыления  $L=130mm$ .

Для получения покрытий с минеральными добавками были подготовлены порошковые шихты с добавками ильменитового концентрата от 8% до 20% (составы №2 – 4) и с добавками редкоземельного концентрата от 3% до 9% (составы №5 – 7) по массе. Технологические режимы электродуговой металлизации выбраны исходя из условий устойчивости дуги и надежности работы по ресурсу установки ЭДУ-500С: ток  $I=180\text{А}$ , напряжение  $U=36\text{ В}$ , давление воздуха  $P=7-7,5\text{ атм.}$ , дистанция напыления  $L=150\text{ мм}$ .

Испытания на износ всех покрытий проводились на машине трения СМЦ-2; на основе анализа работ и методик испытаний на износ была выбрана схема трения «диск-колодка»; износ определялся весовым способом. Контртело в виде колодки изготовлено из стали ШХ15 (с последующей закалкой) с твердостью 62-65HRC. Режимы испытаний на износ: нагрузка - 38 кГ; частота вращения вала - 5 об/сек; трение сухое.

**Результаты исследования.** На рис.1 приведены кривые массового износа покрытий из проволок разработки ИФТПС и проволок САВ51, САВ21 в зависимости от количества циклов. Порошковые проволоки САВ51 и САВ21 широко пользуются для получения износостойких покрытий, предназначенных для восстановления различных изношенных деталей техники. Как видно из графиков на рис.1, интенсивность установившегося изнашивания, о которой можно судить по тангенсу угла наклона, наиболее высока для покрытия из порошковой проволоки САВ21. Наибольшая износостойкость наблюдается у покрытия из проволоки ИФТПС.

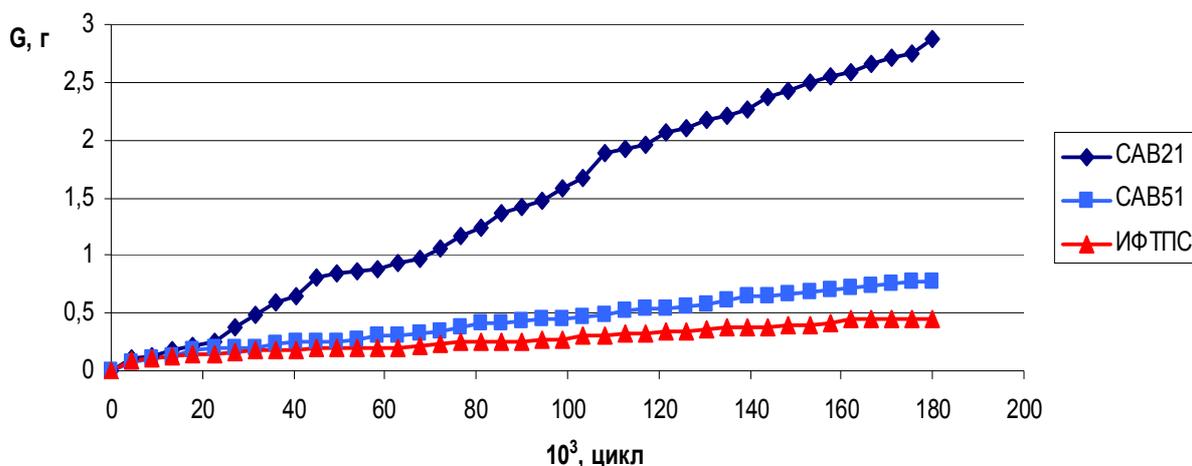


Рис.1. Массовый износ покрытий из порошковой проволоки разработки ИФТПС и проволок САВ21 и САВ51.

При электродуговой металлизации порошковых проволок с минеральными модифицирующими добавками формируются покрытия с гетерогенным фазовым составом, включающим большое количество окислов, боридов, карбидов, силицидов и интерметаллидов. Для минеральных добавок из концентратов ильменитового Нижне-Куранахского и редкоземельного Томторского месторождений образование фаз в основном определяется элементами: углеродом, хромом, титаном, никелем, алюминием и кремнием. Для каждого состава в наибольшем количестве существуют основные упрочняющие фазы, распределение которых влияет на износостойкость покрытий.

На рис. 2 показаны интенсивности изнашивания покрытий с минеральными добавками в режиме установившегося изнашивания. С началом режима установившегося износа, интенсивность изнашивания покрытий стабилизируется, наблюдается равномерное повышение массового износа. Поэтому, по тангенсу угла наклона прямой установившегося массового износа для всех покрытий с минеральными модифицирующими добавками были определены интенсивности установившегося изнашивания (рис.2)

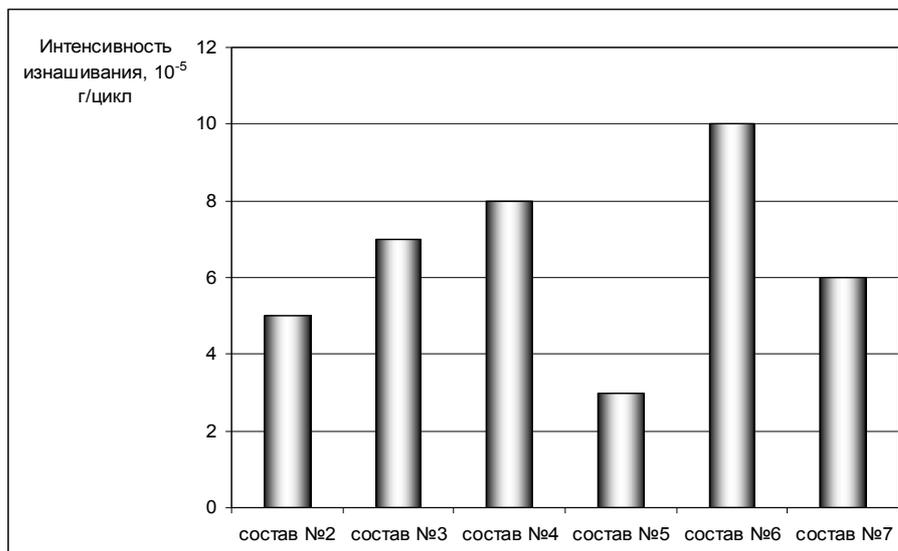


Рис. 2. Интенсивность изнашивания покрытий из порошковых проволок с минеральными модифицирующими добавками

Как видно из гистограммы, для получения износостойких покрытий наиболее перспективными являются ильменитовые и редкоземельные минеральные модифицирующие добавки с малой концентрацией, т.е. менее 8% (состав №2) и 3% (состав №5) по массе соответственно.

**Заключение.** Таким образом, использование модифицирующих добавок для получения износостойких газотермических покрытий из порошковых материалов является перспективным и эффективным направлением. Для каждого вида модификатора существует определенный состав, при котором износостойкость наиболее высокая.

#### Список литературы

1. Пат. 2048273 РФ. Порошковая проволока для получения покрытий / Болотина Н.П., Милохин С.Е., Ларионов В.П., Шевченко В.Г., Виноградов А.В. // Опубликовано 20.11.1995.

## ФОРМИРОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМ VI – VIN

<sup>1</sup>В.Э. Суровая, аспирант, <sup>2</sup>Л.Н. Бугерко, к.х.н., доц., <sup>2</sup>Э.П. Суровой, д.х.н., проф.

<sup>1</sup>Кузбасский государственный технический университет им. Т.Ф. Горбачева,  
650000, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28, тел. (3842)-583-014

<sup>2</sup>Кемеровский государственный университет, 650043, г. Кемерово,  
ул. Красная, 6, тел. (3842)-580-605

E-mail: [epsur@kemsu.ru](mailto:epsur@kemsu.ru)

Изучение закономерностей процессов, протекающих при воздействии газообразного аммиака в наноразмерных пленках висмута, представляется необходимым как для решения группы научных задач, в частности, выяснения степени общности процессов, протекающих на границе между металлом, нитридом и окружающей атмосферой [1 - 3], так и в связи с необходимостью разработки принципиально новых материалов, стабильных в условиях коррозионного воздействия окружающей среды.

В настоящей работе представлены результаты исследований, направленные на выяснение природы и закономерностей процессов, протекающих в наноразмерных пленках висмута различной толщины ( $d = 1 - 56$  нм) при температуре  $T = 293$  К в зависимости от времени воздействия газообразного аммиака ( $\tau = 1$  мин – 5400 час).

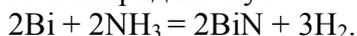
Образцы для исследований готовили методом термического испарения в вакууме ( $2 \cdot 10^{-3}$  Па) путем нанесения тонких (3 – 100 нм) слоев висмута на подложки из стекла, используя вакуумный универсальный пост «ВУП-5М» [4 – 6, 9]. Подложками служили предварительно очищенные стекла от фотопластинок (ГОСТ 9284 – 59) [4 – 6, 9]. Толщину пленок висмута определяли микроскопическим (интерференционный микроскоп «МИИ-4»), гравиметрическим (кварцевый резонатор) и спектрофотометрическим (спектрофотометр «Shimadzu UV-1700») методами.

Аммиак получали термическим разложением концентрированного гидроксида аммония, сушили и напускали в экспериментальную ячейку из стекла. Образцы подвергали воздействию газообразного аммиака при  $T = 298$  К до окончания процесса взаимодействия. Регистрацию эффектов до и после воздействия газообразного аммиака осуществляли гравиметрическим и спектрофотометрическим методами.

Измерения фото-ЭДС ( $U_{\phi}$ ) проводили на высоковакуумном комплексе [7]. Источниками света служили ртутная (ДРТ-250) и ксеноновая (ДКсШ-1000) лампы. Для выделения требуемого участка спектра применяли монохроматор МСД-1 и набор светофильтров. Контактную разность потенциалов (КРП) между образцами висмута, нитрида висмута и электродом сравнения из платины измеряли в интервале давлений ( $P = 1,3 \cdot 10^5 - 1 \cdot 10^{-5}$  Па), используя модифицированный метод Кельвина [8].

При исследовании оптических свойств наноразмерных пленок висмута разной толщины (нанесенных на стеклянные подложки) до, в процессе и после воздействия газообразного аммиака при  $T = 293$  К, прежде всего, было установлено, что спектры поглощения и отражения пленок висмута до взаимодействия с газообразным аммиаком существенно зависят от их толщины [9].

В результате взаимодействия пленок висмута разной толщины с газообразным аммиаком при температуре  $T = 298 \text{ K}$  спектры поглощения, отражения и масса образцов претерпевают существенные изменения. Причем, наблюдаемые изменения массы, спектров поглощения и отражения после воздействия газообразного аммиака на пленки висмута в значительной степени зависят от первоначальной толщины пленок висмута и времени их взаимодействия с аммиаком. Установлено, что воздействие газообразного аммиака приводит к существенным изменениям вида спектров поглощения образцов. Наблюдаемые изменения не аддитивны в рассматриваемом спектральном диапазоне длин волн. Наряду с уменьшением в интервале  $\lambda = 315 \dots 1100 \text{ нм}$  и увеличением в диапазоне  $\lambda = 300 \dots 315 \text{ нм}$  значений оптической плотности образца формируется спектр поглощения нового вещества. Оцененная по длинноволновому порогу поглощения, который находится при  $\lambda \approx 336 \text{ нм}$ , оптическая ширина запрещенной зоны образующегося вещества составляет  $E \approx 3,68 - 3,70 \text{ эВ}$ . Было сделано предположение, что основным продуктом взаимодействия пленок висмута с газообразным аммиаком является нитрид висмута:



Последующее продолжительное (в течение 2х лет) хранение нитрида висмута в атмосфере газообразного аммиака, а также в атмосферных условиях не приводит к заметному изменению спектров поглощения и отражения.

Закономерности изменения спектров поглощения при увеличении или уменьшении толщины пленок висмута сохраняются (в коротковолновой области спектра – слева от изобестической точки наблюдается увеличение оптической плотности, а в длинноволновой области спектра – справа от изобестической точки наблюдается уменьшение оптической плотности образцов).

Для выяснения закономерностей протекания процесса взаимодействия пленок висмута с газообразным аммиаком при температуре  $293 \text{ K}$  (используя результаты гравиметрических исследований и измерений спектров поглощения и отражения пленок висмута разной толщины) были рассчитаны и построены кинетические зависимости степени превращения ( $\square = f(\tau)$ ):

$$\square = (A_{\text{Bi}}^1 - A_{\text{обр.}}) / (A_{\text{Bi}}^1 - A_{\text{BiN}}^1),$$

где  $A_{\text{Bi}}^1$ ,  $A_{\text{BiN}}^1$  – предельные значения оптической плотности пленок висмута и нитрида висмута при  $\lambda = 800 \text{ нм}$ ;  $A_{\text{обр.}}$  – значение оптической плотности образца.

В качестве примера на рис. 1 приведены кинетические кривые степени превращения пленок висмута разной толщины при температуре  $293 \text{ K}$  в процессе воздействия газообразного аммиака.

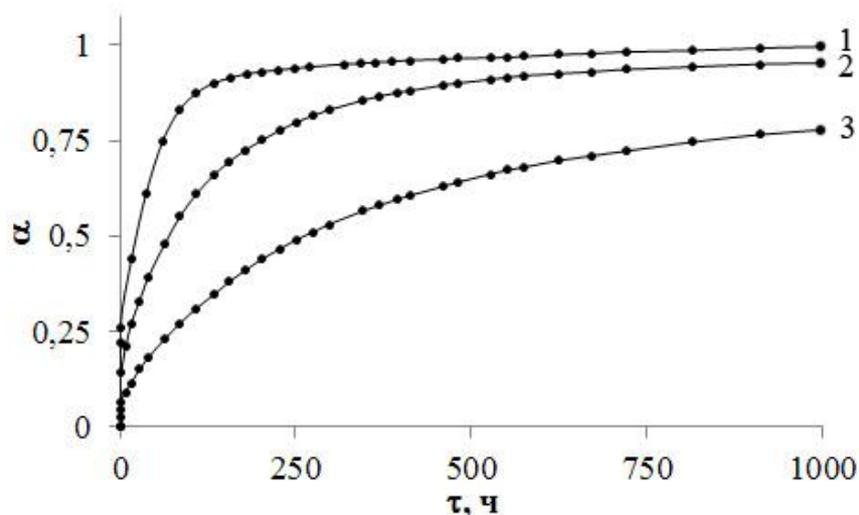


Рис. 1. Кинетические кривые степени превращения пленок висмута при  $T = 293$  К при взаимодействии с газообразным аммиаком: 1 – 13 нм, 2 – 31 нм, 3 – 56 нм.

Видно, что с уменьшением толщины пленок висмута наблюдается увеличение скорости процесса взаимодействия  $Bi$  с газообразным аммиаком.

Кинетические кривые степени превращения пленок висмута разной толщины условно можно разбить на несколько участков (табл. 1): линейный ( $\alpha = K\tau + A$ ), обратный логарифмический ( $K/\alpha = B - \lg\tau$ ), параболический ( $\alpha^2 = K\tau + B$ ) и логарифмический ( $\alpha = K \lg(B\tau + 1)$ ), где  $K$  – константа скорости формирования нитрида висмута,  $A$  и  $B$  – постоянные интегрирования,  $\tau$  – время взаимодействия.

Таблица 1.

*Зависимость продолжительности линейного, обратного логарифмического, параболического, логарифмического участков от толщины пленок висмута в процессе воздействия аммиака.*

$d, \text{нм}$	13	22	31	56
$\alpha = K\tau + A$	0 – 19мин	0 – 22мин	0 – 32мин	0 – 48мин
$K/\alpha = B - \lg\tau$	19мин – 61ч	22мин – 85ч	32мин – 109ч	48мин – 133ч
	61ч – 133ч	85ч – 157ч	109ч – 298ч	133 – 370ч
$\alpha^2 = K\tau + B$	133ч – 271ч	157ч – 364ч	298ч – 576ч	370 – 672ч
	271ч – 364ч	364ч – 480ч	576ч – 720ч	672 – 3024ч
$\alpha = K \lg(B\tau + 1)$	364ч – 1200ч	480ч – 1800ч	720ч – 2880ч	3024 – 5400ч

На рис. 2 приведены кинетические кривые степени превращения пленок висмута толщиной  $d = 13$  нм соответственно при  $T = 293$  К в процессе взаимодействия с аммиаком.

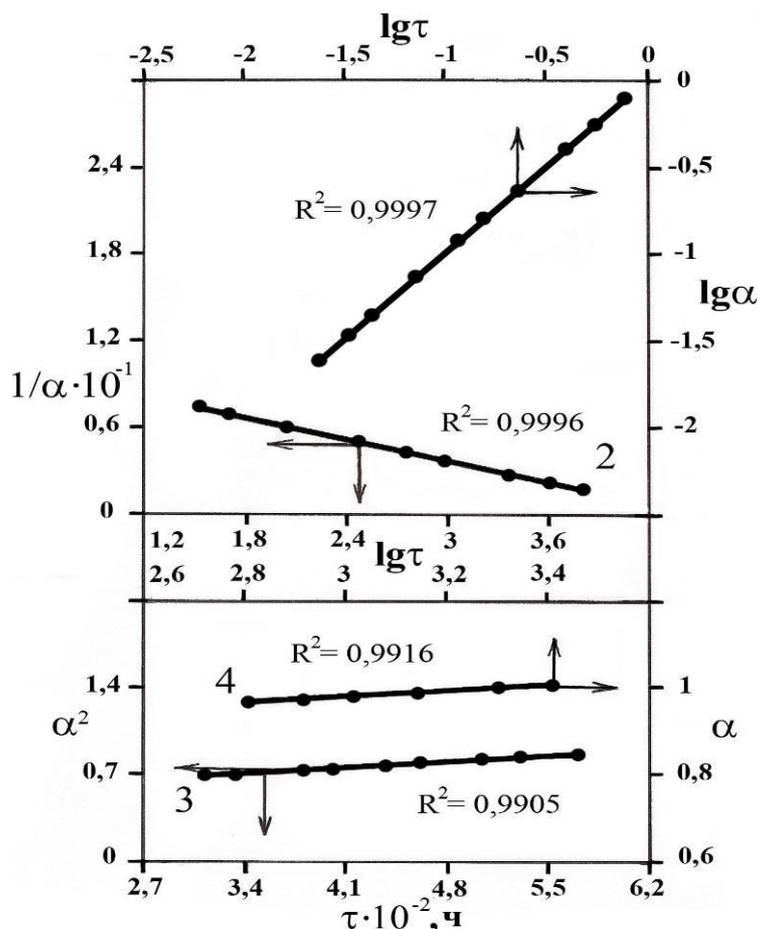


Рис. 2. Кинетические кривые степени превращения пленок висмута толщиной  $d = 31$  нм при  $T = 293$  К в процессе взаимодействия с аммиаком: 1 – линейный; 2 – обратный логарифмический закон; 3 – параболический закон; 4 – логарифмический закон.

Продолжительность соответствующих участков определяется толщиной пленок висмута. По мере увеличения толщины пленок висмута наблюдается увеличение продолжительности участков кинетических кривых степени превращения.

Для выяснения причин, вызывающих наблюдаемые изменения спектров поглощения и отражения, а также кинетических кривых степени превращения пленок висмута в процессе воздействия газообразного аммиака были измерены фото-ЭДС ( $U_{\text{ф}}$ ) систем  $\text{Bi} - \text{BiN}$  и контактная разность потенциалов в интервале давлений ( $P = 1,3 \cdot 10^5 - 1 \cdot 10^{-5}$  Па) для пленок  $\text{Bi}$ ,  $\text{BiN}$ . Построена диаграмма энергетических зон систем  $\text{Bi} - \text{BiN}$ . Из анализа результатов измерений КРП было установлено, что в области контакта  $\text{Bi} - \text{BiN}$  (из-за несоответствия между работами выхода из контактирующих партнеров) возникает запорный электрический слой.

Напряженность электрического поля на границе контакта  $\text{Bi} - \text{BiN}$  (для пленок висмута различной толщины) составляет  $\sim 10^6 - 10^7$  В/см. Полярность  $U_{\text{ф}}$  соответствует отрицательному знаку со стороны нитрида висмута. Генерация  $U_{\text{ф}}$  прямо свидетельствует о формировании в процессе воздействия газообразного аммиака на пленки висмута гетеросистем  $\text{Bi} - \text{BiN}$ , переходы носителей заряда на границе раздела которых обеспечивают наблюдаемые изменения спектров поглощения и отражения, а также кинетических кривых степени превращения (рис.

1 – 2).

**Список литературы:**

1. Кипарисов С. С., Левинский Ю. В. Внутреннее окисление и азотирование сплавов. – М.: Металлургия, 1979. – 200с.
2. Кубашевский О., Гопкинс Б. Окисление металлов и сплавов. – М.: Металлургия, 1965. – 429 с.
3. Самсонов Г. В. Нитриды. – Киев: Наукова думка, 1969. – 380 с.
4. Surovoi E.P., Borisova N.V. Regularities of Photostimulated Conversions in Nanometer Aluminum Layers // Journ. of Phys. Chemistry. – 2009. – V. 83. – № 13. – P. 2302 – 2307.
5. Суrowой Э.П., Борисова Н.В. Термические превращения в наноразмерных слоях меди // Журн. физ. химии. – 2010. – Т. 84. – № 2. – С. 307 – 313.
6. Суrowой Э.П., Борисова Н.В. Фотостимулированная коррозия наноразмерных слоев алюминия // Коррозия: материалы, защита. – 2009. – № 5. – С. 9 – 14.
7. Суrowой Э.П., Бугерко Л.Н. Термостимулированное газовыделение из систем азид серебра – металл // Химическая физика. – 2002. – Т. 21. – № 7. – С. 74 – 78.
8. Суrowой Э.П., Титов И.В., Бугерко Л.Н. Исследование состояния поверхности азидов свинца, серебра и таллия в процессе фотолиза методом КРП // Материаловедение. – 2005. – № 7. – С. 15 – 20.
9. Суrowой Э.П., Бугерко Л.Н., Суrowая В.Э., Бин С.В. Кинетические закономерности термических превращений в наноразмерных пленках // Журн. физ. химии. – 2012. – Т. 86. – № 4. – С. 702 – 709.

**ОБРАЗОВАНИЕ ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ В НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНКАХ  
ОКСИДА МОЛИБДЕНА (VI) ПОД ДЕЙСТВИЕМ СВЕТА**

<sup>1</sup>В.Э. Суrowая, аспирант, <sup>2</sup>Л.Н. Бугерко, к.х.н., доц., <sup>2</sup>Э.П. Суrowой, д.х.н., проф.,  
<sup>2</sup>Н.В. Борисова, к.х.н., доц.

<sup>1</sup>Кузбасский государственный технический университет им. Т.Ф. Горбачева,  
650000, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28, тел. (3842)-583-014

<sup>2</sup>Кемеровский государственный университет, 650043, г. Кемерово,  
ул. Красная, 6, тел. (3842)-580-605

E-mail: [epsur@kemsu.ru](mailto:epsur@kemsu.ru)

Исследование фотохимических процессов в наноразмерных пленках оксида молибдена (VI), который сочетает достоинства модельных соединений (имеет относительно несложный состав и структуру, обладает достаточной фотохимической чувствительностью и внутренним фотоэффектом), актуально как в научном, так и практическом отношении.

Оксид молибдена (VI) применяется для получения молибдена (его сплавов и соединений), как составная часть керамических глин, глазурей, эмалей, красителей.

Его используют в качестве катализатора в органическом синтезе, при переработке нефти (крекинг, гидроочистка), он добавляется в качестве присадки к моторным маслам. Устройства на основе  $\text{MoO}_3$  могут быть рекомендованы к использованию в качестве электрохромных и фотохромных дисплеев [1], электрохромных зеркал или светоперераспределяющих фильтров [2], сенсоров для контроля содержания газов в атмосфере [3].

В работе представлены результаты исследований закономерностей процессов, протекающих в условиях атмосферы в наноразмерных слоях  $\text{MoO}_3$  различной толщины ( $d = 5 - 130$  нм) при облучении их светом  $\lambda = 320$  нм интенсивностью  $I = 2,4 \cdot 10^{15}$  квант  $\text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  в зависимости от времени облучения.

Образцы для исследований готовили методом термического испарения в вакууме ( $2 \cdot 10^{-3}$  Па) путем нанесения тонких ( $d = 5 - 130$  нм) пленок  $\text{MoO}_3$  на подложки из стекла, используя вакуумный универсальный пост «ВУП-5М» [4 – 6]. Подложки подвергали предварительной обработке в концентрированной азотной кислоте, в растворе дихромата калия в концентрированной серной кислоте, в кипящей мыльной воде, промывали в дистиллированной воде и сушили [4 – 6]. Обработанные подложки оптически прозрачны в диапазоне 300 - 1100 нм.

Толщину пленок  $\text{MoO}_3$  определяли спектрофотометрическим (спектрофотометр «Shimadzu UV-1700»), микроскопическим (интерференционный микроскоп «МИИ-4»), эллипсометрическим (лазерный эллипсометр «ЛЭФ-3М») и гравиметрическим (кварцевый резонатор) методами [4 – 6]. Образцы экспонировали при температуре 293 К в атмосферных условиях. Источниками света служили ртутная (ДРТ-250) и ксеноновая (ДКсШ-1000) лампы. Для выделения требуемого участка спектра применяли монохроматор МСД-1 и набор светофильтров. Актинометрию источников света проводили с помощью радиационного термоэлемента РТ-0589. Регистрацию эффектов до и после облучения образцов осуществляли спектрофотометрическим методом.

В результате исследований оптических свойств наноразмерных пленок  $\text{MoO}_3$  было установлено, что спектры поглощения и отражения образцов до облучения светом  $\lambda = 870$  нм существенно зависят от их толщины.

На рис. 1 в качестве примера приведены представительные спектры поглощения пленок  $\text{MoO}_3$  разной толщины в диапазоне ( $d = 5 - 130$  нм). Видно, что для образцов разной толщины можно выделить характерные для пленок и монокристаллов  $\text{MoO}_3$  [2 – 3, 7] – коротковолновую  $\lambda < 435$  нм и длинноволновую  $\lambda > 435$  нм области поглощения.

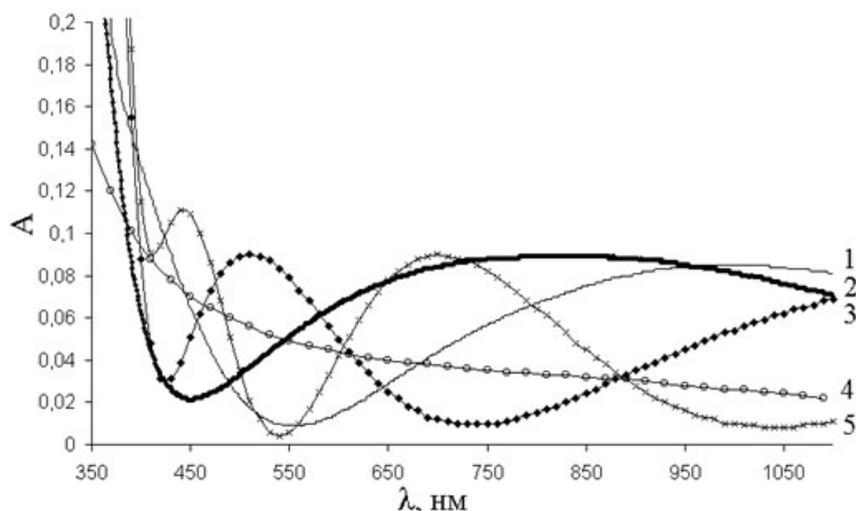


Рис. 1. Спектры поглощения оксида молибдена (VI) толщиной: 1 – 51 нм, 2 – 40 нм, 3 – 90 нм, 4 – 10 нм, 5 – 122 нм.

Определение края полосы поглощения пленок  $\text{MoO}_3$  в значительной степени осложнено из-за наличия полосы поглощения в интервале  $\lambda = 310\text{--}435$  нм с максимумом при  $\lambda = 360$  нм. После предварительного облучения образцов светом  $\lambda = 320$  нм полоса поглощения с максимумом  $\lambda = 360$  нм практически полностью исчезала. Оптическую ширину запрещенной зоны пленок  $\text{MoO}_3$  оценивали по формулам [8], используя спектры поглощения образцов, подвергнутых облучению.

Установлено, что край полосы поглощения пленок  $\text{MoO}_3$  находится при  $\lambda \approx 320$  нм. Это значение удовлетворительно совпадает с краем полосы поглощения и оптической шириной запрещенной зоны (3,86 эВ), определенным по спектрам диффузного отражения мелкокристаллических порошков и по результатам измерений спектра пропускания тонких нанесенных на кварцевую подложку пленок  $\text{MoO}_3$  [9].

При толщине слоев  $d \approx 10\text{--}20$  нм на спектрах поглощения наблюдается бесструктурное поглощение. При увеличении толщины пленок  $\text{MoO}_3$  в области края поглощения начинает формироваться размытая полоса поглощения с максимумом при  $\lambda = 500$  нм. По мере увеличения толщины пленок  $\text{MoO}_3$  ( $d \approx 20\text{--}70$  нм) наблюдается смещение размытой полосы поглощения с максимумом при  $\lambda = 500$  нм в длинноволновую область спектра с максимумом при  $\lambda = 1020$  нм с одновременным формированием полосы поглощения в диапазоне  $\lambda \approx 400\text{--}600$  нм.

При толщине пленок  $\text{MoO}_3$   $d \approx 70\text{--}90$  нм проявляется максимум поглощения при  $\lambda \approx 500$  нм и при  $\lambda > 750$  нм наблюдается увеличение поглощения. При толщине пленок  $\text{MoO}_3$  в диапазоне  $d \approx 90\text{--}120$  нм на спектрах поглощения проявляются два размытых максимума при  $\lambda \approx 450$  нм и 700 нм. Появление полос поглощения и отражения в длинноволновой области спектра связано с наличием примесей, структурных и собственных дефектов и интерференцией [2–3, 5, 7, 9–10].

В процессе облучения край полосы поглощения пленки  $\text{MoO}_3$  смещается в коротковолновую область спектра. Установлено, что область нестехиометрии, в которой сохраняется неизменная структура оксида молибдена (VI), очень мала и соответствует значению  $\gamma < 0,001$  [11]. На рис. 2 представлены спектры поглощения пленки  $\text{MoO}_3$  толщиной  $d = 18$  нм до и после облучения светом из области

собственного поглощения  $\text{MoO}_3$  ( $\lambda = 320$  нм). На спектрах поглощения образца можно выделить характерные для пленок, поли- и монокристаллов  $\text{MoO}_3$  – коротковолновую  $\lambda < 435$  нм и длинноволновую  $\lambda > 435$  нм области поглощения.

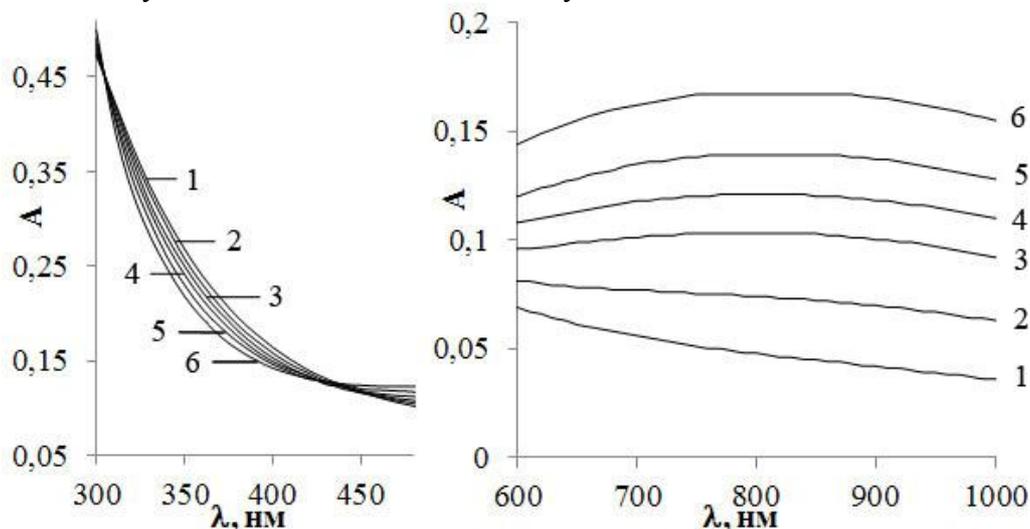


Рис. 2. Спектры поглощения слоя оксида молибдена (VI) толщиной 18 нм до (1) и после облучения светом  $\lambda = 320$  нм  $I = 2,4 \cdot 10^{15}$  квант·см<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup> при 293 К в течение 2 – 1 мин, 3 – 5 мин, 4 – 10 мин, 5 – 20 мин, 6 – 120 мин.

Концентрация анионных вакансий  $(V_a)^{++}$  при этом составит  $\approx 10^{18}$  см<sup>-3</sup>. Было установлено [6, 9], что полоса поглощения в диапазоне  $\lambda = 310$ -435 нм с максимумом при  $\lambda = 360$  нм (центр  $T_1$ ) в области края собственного поглощения монокристаллов и пленок  $\text{MoO}_3$  связана со стехиометрическим недостатком кислорода и обусловлена вакансиями кислорода с одним захваченным электроном  $[(V_a)^{++} e]$ .

Этот центр формируется в процессе приготовления пленок  $\text{MoO}_3$  различной толщины, а при воздействии света  $\lambda = 320$  нм претерпевает фотохимическое превращение – значения оптической плотности уменьшаются и, как следствие, край полосы поглощения пленки  $\text{MoO}_3$  смещается в коротковолновую область спектра. В длинноволновой области спектра наблюдается увеличение значений оптической плотности в интервале  $\lambda = 435$ -1100 нм с максимумом  $\lambda = 870$  нм (формируется центр  $T_2$ ). При увеличении толщины образцов наблюдается последовательное возрастание эффектов изменения оптической плотности во всем исследованном спектральном диапазоне.

При облучении пленок  $\text{MoO}_3$  различной толщины светом из длинноволновой области спектра ( $\lambda \geq 900$  нм) наблюдаются увеличение оптической плотности в диапазоне  $\lambda = 435$ -1100 нм с максимумом  $\lambda = 870$  нм. При воздействии на предварительно облученные при  $\lambda = 320$  нм пленки  $\text{MoO}_3$  светом  $\lambda = 870$  нм наблюдается уменьшение значений оптической плотности в диапазоне  $\lambda = 435$ -1100 нм с максимумом  $\lambda = 870$  нм. Одновременно наблюдается смещение края полосы поглощения в длинноволновую область спектра, которое связано с увеличением оптической плотности в коротковолновой области спектра  $\lambda = 310$ -435 нм с максимумом  $\lambda = 360$  нм.

Для выяснения закономерностей протекания стимулированного светом  $\lambda = 320$  нм и  $I = 2,4 \cdot 10^{15}$  квант см<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup> процесса в пленках оксида молибдена (VI) различной толщины были рассчитаны и построены кинетические кривые степени

превращения  $\alpha = f(\tau)$  (где  $\tau$  – время облучения) при  $\lambda = 870$  нм в зависимости от толщины пленок  $\text{MoO}_3$  и интенсивности падающего света [6]:

$$\alpha = (A_{\text{обр}} - A_{\text{Ц1}}^1) / (A_{\text{Ц2}}^1 - A_{\text{Ц1}}^1),$$

где  $A_{\text{Ц1}}^1, A_{\text{Ц2}}^1$  – предельная оптическая плотность центра  $T_1$  и центра  $T_2$  при  $\lambda = 870$  нм.

При облучении образцов светом из области собственного поглощения по мере увеличения толщины пленок  $\text{MoO}_3$  степень фотохимического превращения центра  $T_1$  в центр  $T_2$  уменьшается.

На рис. 3 приведены кинетические кривые степени превращения пленок  $\text{MoO}_3$  в зависимости от толщины образцов.

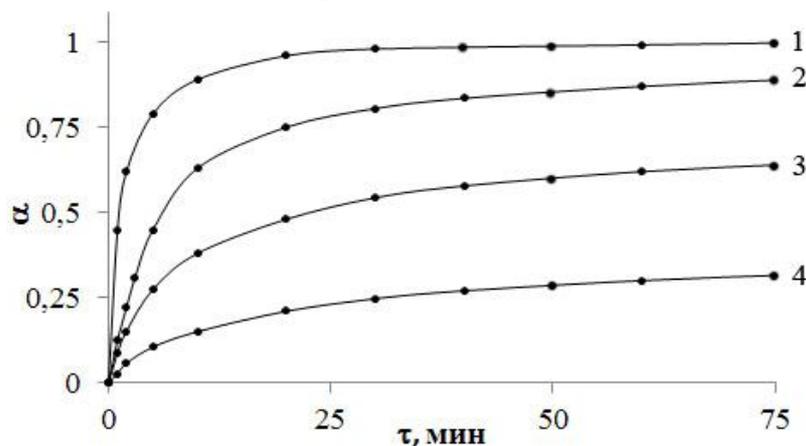


Рис. 3. Кинетические кривые степени превращения центра 2 пленок оксида молибдена (VI) при облучении светом  $\lambda = 320$  нм и интенсивности  $I = 2,4 \cdot 10^{15}$  квант·см<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>:  
1 – 5 нм; 2 – 18 нм; 3 – 29 нм; 4 – 54 нм.

При облучении пленок  $\text{MoO}_3$  светом  $\lambda = 870$  нм наблюдается уменьшение оптической плотности в диапазоне  $\lambda = 435$ -1100 нм с максимумом  $\lambda = 870$  нм и смещение края полосы поглощения  $\text{MoO}_3$  в длинноволновую область спектра.

Мы полагаем, что уменьшение максимума поглощения при  $\lambda = 360$  нм, а также формирование максимума поглощения при  $\lambda = 870$  нм в процессе облучения пленок  $\text{MoO}_3$  взаимосвязанные процессы и являются результатом стимулированного светом из области собственного поглощения  $\text{MoO}_3$  преобразования центра  $[(V_a)^{++} e]$ .

#### Список литературы

1. Андреев В.Н., Никитин С.Е. Исследование фотохромных кластерных систем на основе оксидов Мо методом ЭПР-спектроскопии // Физика тв. тела. – 2001. – Т. 43. – № 4. – С. 755 – 758.
2. Лусис А.Р., Клявинь Я.К., Клеперис Я.Я. Электрохимические процессы в твердотельных электрохромных системах // Электрохимия. – 1982. – Т. 18. – № 11. – С. 1538 – 1541.
3. Arnoldussen Thomas C. Electrochromism and photochromism in  $\text{MoO}_3$  films // J. Electrochem. Sol.: Solid-State Science and Technology. – 1976. – V. 123. – P. 527 – 531.
4. Суровой Э.П., Борисова Н.В. Термические превращения в наноразмерных слоях меди // Журн. физ. химии. – 2010. – Т. 84. – № 2. – С. 307 – 313.

5. Суrowой Э.П., Бугерко Л.Н., Суrowая В.Э., Бин С.В. Кинетические закономерности термических превращений в наноразмерных пленках // Журн. физ. химии. – 2012. – Т. 86. – № 4. – С. 702 – 709.
6. Суrowой Э.П., Борисова Н.В. Термопревращения в наноразмерных слоях  $\text{MoO}_3$ . // Журн. физ. химии. – 2008. – Т. 82. – № 11. С. 2120 – 2125.
7. Tubbs M.R. Optical Properties, Photographic and Holographic Applications of Photochromic and Electrochromic Layers // Brit. J. Appl. Phys. – 1964. – V. 15. –P. 181 – 198.
8. Панков Ж. Оптические процессы в полупроводниках. – М.: Мир, 1973. – 456 с.
9. Школьник А.Л. Оптические свойства  $\text{MoO}_3$  // Известия АН СССР, Серия «Физика». – 1967. – Т. 31. – № 12. – С. 2030 – 2051.
10. Васько А.Т. Электрохимия молибдена и вольфрама. – Киев: Наукова думка, 1977. – 172 с.
11. Порай - Кошиц М.А., Атовмян Л.О. Кристаллохимия и стереохимия координационных соединений молибдена. – М.: Наука, 1974. – 232 с.

### **МОДИФИКАЦИЯ ФАЗОВОГО СОСТАВА И ДЕФЕКТНОЙ СУБСТРУКТУРЫ НАНОПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ МОЩНЫМ УЛЬТРАЗВУКОВЫМ ВОЗДЕЙСТВИЕМ**

*О.С. Толкачев, магистрант, С.Ю. Филимонов, инженер, А.А. Качаев, инженер,  
Ю.Ф. Иванов д.ф.-м.н., профессор  
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, тел. (3822)- 42-72-42  
E-mail:ole.ts@mail.ru*

#### **Введение**

Одним из перспективных направлений производства конструкционной керамики является методов сухого одноосного прессования нанопорошков при одновременном воздействии мощных ультразвуковых колебаний [1]. Показано, что прессование под воздействием ультразвука способствует снижению пристеночного и межчастичного трения, что позволяет достигать более плотной упаковки частиц порошка и, соответственно, более высокой плотности прессовок любой геометрии [2]. Установлено, что применение ультразвука при прессовании оказывает влияние на зернистость, фазовый состав спеченной керамики, в которой формируется более однородная структура с сохранением наноразмерных зерен и субзерен [3]. Следует ожидать, что предварительное ультразвуковое воздействие на исходный порошковый материал также оказывает модифицирующее воздействие на его структуру и фазовый состав, что впоследствии будет отражаться и на состоянии прессованного материала.

Целью настоящей работы являлось изучение структуры и фазового состава порошков на основе диоксида циркония, подвергнутых воздействию мощных ультразвуковых колебаний.

### Материал и методика эксперимента

В качестве материала исследования использованы порошки марки TZ-3YS японского производителя Tosoh, (Япония). Состав порошка  $ZrO_2 + 3\%$ (моль) $Y_2O_3$ ; удельная поверхность порошка  $(7\pm 3) \text{ м}^2/\text{г}$ . Ультразвуковую обработку порошка осуществляли при следующих параметрах: мощность ультразвука  $\sim 3$  кВт, время воздействия  $\sim 10$  мин. Фазовый состав порошка и размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) в исходном состоянии и после ультразвуковой обработки выявляли методами рентгенофазового и рентгеноструктурного анализов (РФА, РСтА) (прибор XRD-7000S), морфологию и элементный состав порошка анализировали методами сканирующей электронной микроскопии (прибор JEOL JSM-7500F), дефектную субструктуру, фазовый и элементный состав частиц порошка изучали методами электронной дифракционной микроскопии (прибор JEOL JEM 2100).

### Результаты исследования и их обсуждение

Порошок марки TZ-3YS (3 мол. %  $Y_2O_3$ ) представляет собой частично стабилизированный иттрием диоксид циркония. Выполненный рентгенофазовый анализ (РФА) порошка перед ультразвуковым воздействием выявил присутствие двух модификаций диоксида циркония: 63,85 % частиц порошка имели тетрагональную кристаллическую решетку; остальные 36,15 % - моноклинную. После ультразвукового воздействия относительное содержание порошка с тетрагональной кристаллической решеткой несколько увеличивается и составляет 64,85 %. Следует, однако, отметить, что обнаруженное изменение состава порошка лежит в пределах погрешности метода РФА. Размер ОКР составил величину около 32 нм для моноклинной фазы и 144 нм для тетрагональной фазы.

Исследования морфологии частиц и анализ гранулометрического состава порошка TZ-3YS осуществляли методами сканирующей электронной микроскопии. На рис. 1 приведены характерные электронно-микроскопические изображения структуры порошка TZ-3YS до ультразвуковой обработки (рис. 1, а) и после (рис. 1, б) ультразвуковой обработки. В результате анализа изображений выявлена незначительная фрагментация кристаллов.

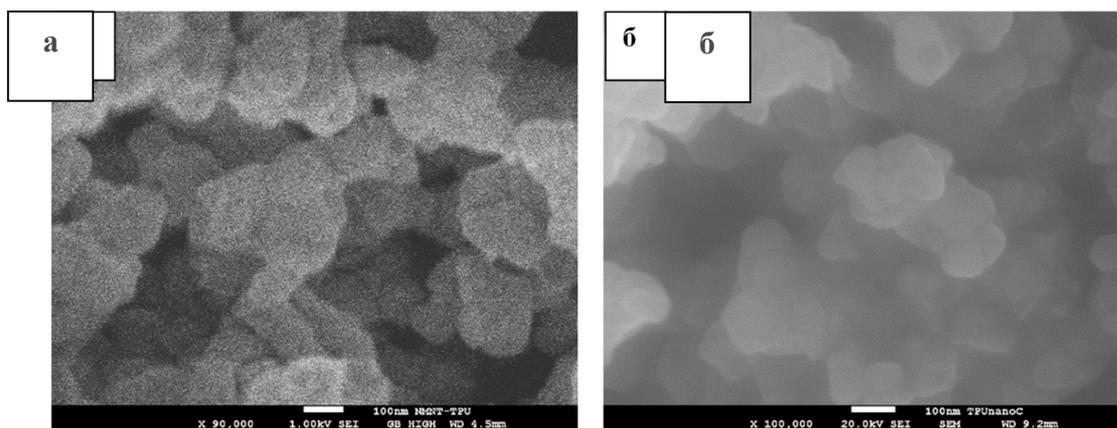


Рис. 1. Морфология порошка TZ-3YS до (а) и после (б) ультразвукового воздействия. Сканирующая электронная микроскопия

Дальнейшие исследования фазового состава и дефектной субструктуры порошка на основе диоксида циркония осуществляли методами просвечивающей дифракционной электронной микроскопии. Характерные изображения частиц порошка, полученные данным методом, приведены на рис. 2 – рис. 4. В отличие от рентгеноструктурного анализа, данный

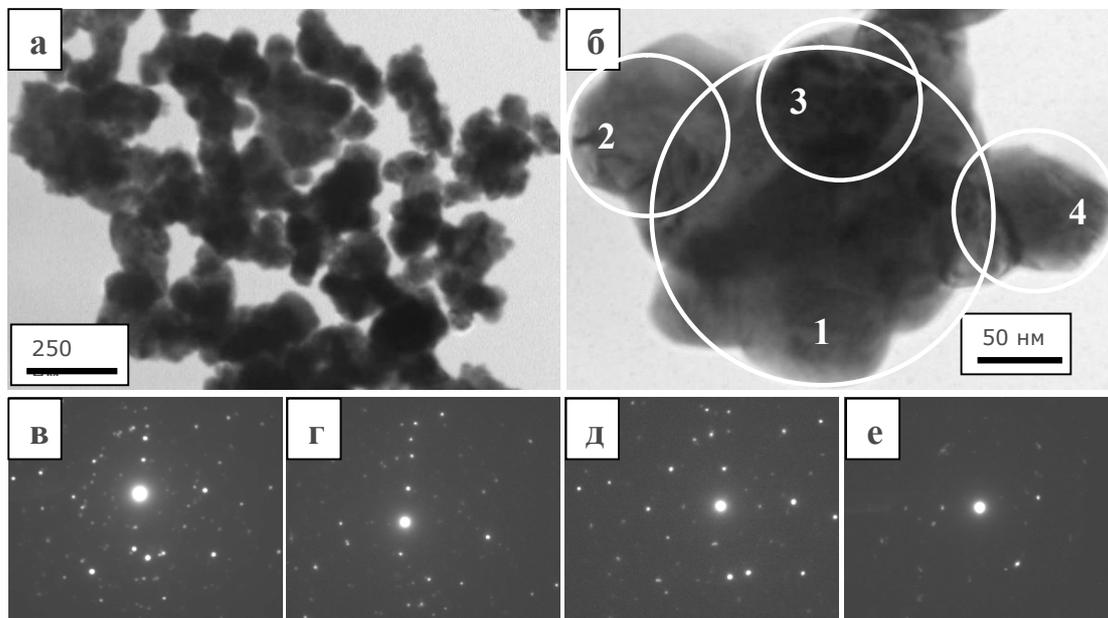


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение структуры порошка TZ-3YS до обработки ультразвуком; а, б – светлопольные изображения; в-е – микроэлектроннограммы, полученные с участков порошка, выделенных окружностью и обозначенных как 1, 2, 3, 4, соответственно. Просвечивающая электронная дифракционная микроскопия.

метод исследования позволяет выполнить анализ фазового состава отдельно взятой частицы порошка, т.е. рассмотреть взаимное расположение различных морфологических составляющих материала. Дополнительно к этому, метод просвечивающей электронной микроскопии дает возможность исследовать морфологию той или иной фазы, а также ее дефектную субструктуру. Выполненные таким образом исследования показали, что частицы порошка, как в исходном состоянии, так и после обработки ультразвуком, являются поликристаллическими образованиями (рис. 2, а). Минимальные размеры кристаллитов порошка ~65 нм (рис. 2, б). Индексирование микроэлектроннограмм, полученных с частиц порошка (рис. 2, в-е), позволило выявить присутствие рефлексов, принадлежащих кристаллическим решеткам тетрагональной, кубической и моноклинной модификаций диоксида циркония. При этом на микроэлектроннограмме, полученной с области 4 (рис. 2, б, е) интенсивность рефлексов моноклинной фазы сравнительно слаба, по сравнению с рефлексами моноклинной фазы, присутствующими на микроэлектроннограммах рис. 2, в-д. Последнее позволяет говорить о неоднородном фазовом составе порошка и, следовательно, о неоднородном распределении в порошке иттрия, стабилизирующего высокотемпературные модификации диоксида циркония.

Ультразвуковая обработка порошка, не изменяя морфологии порошинок (рис. 3, а), сопровождается фрагментацией кристаллитов: в объеме кристаллитов порошка формируются области с малыми углами разориентации; размеры

фрагментов изменяются в пределах 10-30 нм (рис. 3, б), что в целом согласуется с результатами РФА.

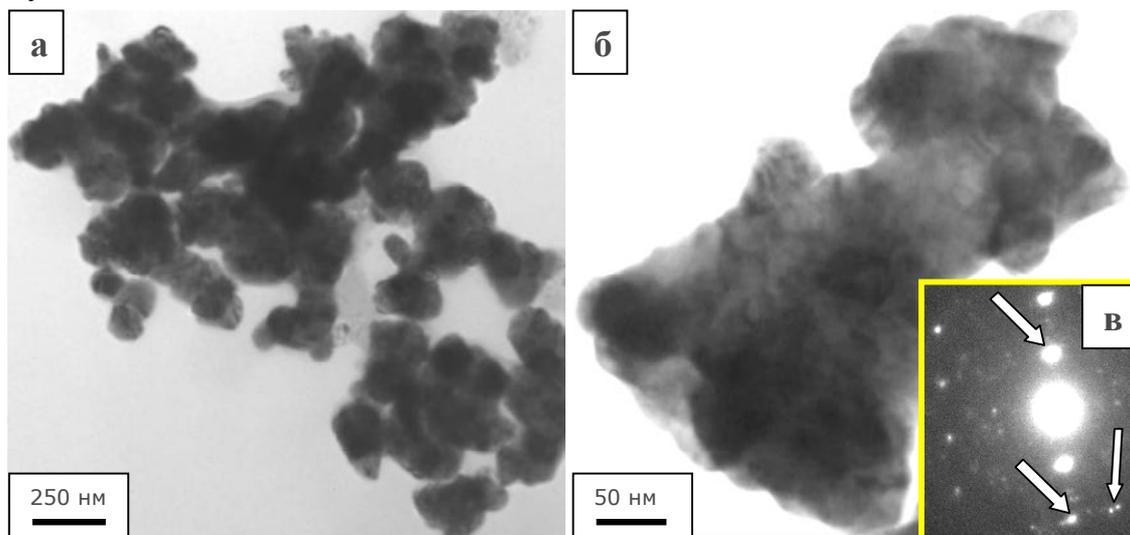


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение структуры порошка TZ-3YS после обработки ультразвуком; а, б – светлопольные изображения; в – микроэлектроннограмма; стрелками указаны тяжи на рефлексах и сдвоенные рефлексы. Просвечивающая электронная дифракционная микроскопия.

Формирование фрагментированной структуры приводит к дифракционным особенностям, выявляющимся при анализе микроэлектроннограмм. А именно, на микроэлектроннограммах фиксируются радиальное уширение рефлексов основных фаз, а также появляются сдвоенные рефлексы (рис. 3, в, указано стрелками). Это однозначно указывает на присутствие в кристаллитах порошка разориентированной субструктуры. Азимутальная составляющая угла полной разориентации, судя по относительной величине тяжа [4], достигает  $\sim 6,5$  градусов.

Анализ микроэлектроннограмм, полученных с различных частиц порошка, подвергнутого ультразвуковой обработке, выявил фазовую неоднородность материала. Подобно структуре исходного состояния, обнаруживаются частицы, на микроэлектроннограммах с которых присутствуют лишь рефлексы высокотемпературной модификации циркония (рис. 4, в), и микроэлектроннограммы с рефлексами и высокотемпературной, и низкотемпературной модификаций диоксида циркония (рис. 4, г, д). В последнем случае порошинки имеют более развитую фрагментированную субструктуру (рис. 4, а, области 2 и 3).

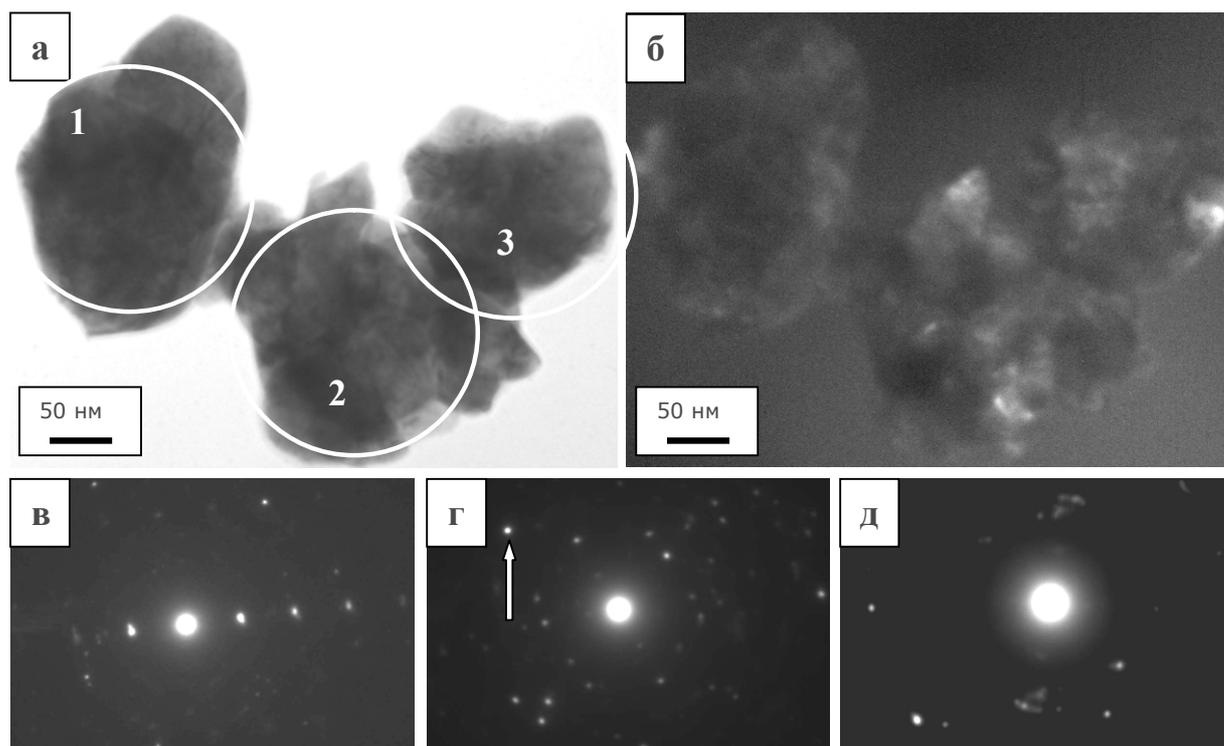


Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение структуры порошка TZ-3YS после обработки ультразвуком; а – светлопольное изображение; б – темное поле, полученное в рефлексе  $[311]\text{ZrO}_2$  (указан на (г) стрелкой); в-д – микроэлектронограммы, полученные с участков порошка, выделенных окружностью и обозначенных как 1, 2, 3, соответственно. Просвечивающая электронная дифракционная микроскопия.

### Заключение

Осуществлена ультразвуковая обработка порошка частично-стабилизированного иттрием диоксида циркония (3 мол. %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ). Выявлена фазовая неоднородность частиц порошка, свидетельствующая о неравномерном распределении в них иттрия, стабилизирующего высокотемпературные модификации диоксида циркония. Установлено, что ультразвуковая обработка приводит к модифицированию порошка путём фрагментации (уменьшения до 3 раз) части кристаллитов моноклинной фазы. Установлено, что частицы, содержащие моноклинную модификацию диоксида циркония, после ультразвуковой обработки обладают более развитой субструктурой.

Работа выполнена в рамках государственного задания «Наука».

### Список литературы

1. Хасанов О.Л., Двилис Э.С., Полисадова В.В., Зыкова А.П. Эффекты мощного ультразвукового воздействия на структуру и свойства наноматериалов: учебное пособие. – Томск: Изд-во ТПУ, 2009. – 148 с.
2. Хасанов О.Л., Похолков Ю.П., Соколов В.М. и др. Ультразвуковое компактирование циркониевой керамики из ультрадисперсных порошков // Стекло и керамика. – 1995. - №7. – С. 15-18.
3. Попов В.В., Петрунин В.Ф., Хасанов О.Л., Двилис Э.С. Исследование закономерностей прессования нанокристаллических порошков  $\text{ZrO}_2$  под ультразвуковым воздействием // Огнеупоры и техническая керамика. – 2000. - №11. – С. 17-23.

4. Утевский Л.М. Дифракционная электронная микроскопия в металловедении. – М.: Металлургия, 1973. – 584 с.

### **ВЫБОР РЕЖИМОВ ОБРАБОТКИ С ЦЕЛЬЮ УЛУЧШЕНИЯ СЛУЖЕБНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК СПЛАВА РВА 1480 ПУТЕМ ИЗМЕНЕНИЯ МИСФИТА**

*С.Н. Федосеев<sup>1</sup>, ассистент, Д.В. Лычагин<sup>1,2</sup> – д.ф.-м.н., профессор, Е.А. Алферова<sup>1</sup> – ст. преподаватель, Г. Герштейн<sup>3</sup> – доктор*

*<sup>1</sup>Юргинский технологический институт Национального Исследовательского Томского политехнического университета, 652050, г. Юрга, ул. Ленинградская 26,*

*<sup>2</sup>Томский государственный университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36,*

*<sup>3</sup>Институт Материаловедения Ганноверского университета им. Лейбница, г.*

*Ганновер, Германия,*

*тел. (38451) 6-22-48*

*E-mail: fedoseevsn@list.ru*

Современные тенденции развития авиационного газотурбинного двигателестроения и связанные с ними решения проблем повышения мощности и снижения массы двигателей неразрывно связаны с вопросами повышения параметров рабочего процесса. В связи с этим возникают проблемы обеспечения работоспособности конструкционных материалов в условиях высоких температур, напряжений и агрессивной среды. Использование новых жаропрочных и жаростойких материалов при изготовлении деталей и узлов турбины крайне важно при решении этих проблем.

Среди жаропрочных материалов, применяемых для изготовления деталей горячего тракта авиационных и ракетных двигателей, на первом месте находятся жаропрочные никелевые сплавы (ЖНС). Постоянно растущие требования к авиационной и ракетно-космической технике приводят к необходимости непрерывного улучшения эксплуатационных характеристик ЖНС. По этой причине в ведущих лабораториях мира непрерывно ведется интенсивный поиск новых композиций ЖНС и новых технологий получения из них деталей газотурбинных двигателей (ГТД) [1].

Улучшить структуру изделий из ЖНС можно путем использования технологии монокристаллического литья на основе метода высокоградиентной направленной кристаллизации. В результате направленной кристаллизации в высоком градиенте температуры формируется монокристаллическая высокодисперсная дендритно-ячеистая структура. Такая структура обеспечивает высокие эксплуатационные характеристики, однако метастабильное состояние ЖНС не позволяет полностью избавиться от структурных дефектов. Для оптимизации механических свойств проводят термообработку (гомогенизацию) ЖНС. В процессе гомогенизации происходит полное или частичное растворение грубых выделений эвтектики  $\gamma+\gamma'$ , уменьшение ликвационной неоднородности в осях дендритов и межосном пространстве, более полное выделение упрочняющей интерметаллидной  $\gamma'$ -фазы из  $\gamma$ -твердого раствора.

Интерметаллид  $Ni_3Al$  ( $\gamma'$ -фаза) привлекает внимание как основа при создании литейных конструкционных материалов нового класса, поскольку  $\gamma'$ -фаза является

упрочняющей фазой в никелевых суперсплавах и существует большое количество информации о ее свойствах. В силу особенностей связи атомов в кристаллической решетке и их упорядоченного распределения интерметаллическое соединение  $\text{Ni}_3\text{Al}$  обладает высокой температурой плавления (1385 °С), пониженной плотностью (7530 кг/м<sup>3</sup>) и термической стабильностью структуры до температуры плавления [2]. Особенностью интерметаллического соединения  $\text{Ni}_3\text{Al}$  и сплавов на его основе является повышение предела текучести в интервале температур 800...900 °С.

Упрочнение  $\gamma'$ -фазой обеспечивает длительное сохранение высокой температурной работоспособности сплавов данного класса в широком интервале температур, вплоть до 1150 °С. Важнейшая роль в сопротивлении высокотемпературной ползучести монокристаллических ЖНС принадлежит, наряду с объемной долей  $\gamma'$ -фазы, физико-химическими и механическими свойствами  $\gamma$ - и  $\gamma'$ -фаз, таким структурно-фазовым параметрам, как температура полного растворения  $\gamma'$ -фазы в  $\gamma$ -твердом растворе (солвус  $\gamma'$ ), периоды кристаллических решеток  $\gamma$ - и  $\gamma'$ -фаз и их размерное несоответствие  $D$  или  $\gamma/\gamma'$ -мисфит, который рассчитывается по формуле  $\Delta = (a\gamma - a\gamma')/a\gamma$ , где  $a\gamma$  и  $a\gamma'$  – периоды решеток  $\gamma$ - и  $\gamma'$ -фаз. Типичные значения температуры солвуса  $\gamma'$  и  $\gamma/\gamma'$ -мисфита для большинства монокристаллических ЖНС лежат соответственно в интервале 1270...1350 °С и 0,1–0,3 % (при  $a\gamma > a\gamma'$ ). Экспериментально установлено, что влияние легирующих элементов на период кристаллической решетки  $\gamma'$ -фазы слабее, чем  $\gamma$ -твердого раствора многокомпонентных жаропрочных сплавов на основе никеля [2, 3]. Мисфит  $\gamma/\gamma'$  определяется, главным образом, теми легирующими элементами, которые наиболее сильно увеличивают период решетки  $\gamma$ -твердого раствора. Такими элементами в порядке возрастания влияния на период решетки  $\gamma$ -фазы являются Ru, Re, Mo, W, Nb и Ta. Однако эффективность упрочнения определяется не только величиной периода кристаллической решетки  $\gamma$ -фазы; полезный эффект зависит также от растворимости легирующего элемента в основе фазы, различия валентностей и модулей упругости, других физических констант. С учетом этого Re вносит наибольший результирующий вклад в упрочнение никелевых твердых растворов. Это связано преимущественно с тем, что концентрация данного элемента, имеющего наибольший модуль упругости, в  $\gamma$ -фазе ЖНС максимальна по сравнению с содержанием других тугоплавких элементов рассмотренного ряда.

Монокристаллы ЖНС с большой объемной долей (>60%) изоморфной матрицы  $\gamma'$ -фазы имеют сильную ликвационную химическую неоднородность. Это приводит к тому, что в разных участках монокристалла (в осях дендритов и в межосных пространствах) химический состав  $\gamma$ -матрицы и  $\gamma'$ -фазы, объемная доля и размер  $\gamma'$ -фазы существенно различаются. Различны, зависящие от химического состава  $\gamma$ -матрицы и  $\gamma'$ -фазы, величины несоответствия решеток (мисфит). Низкая энергия межфазных границ  $\gamma/\gamma'$  обеспечивает высокую стабильность  $\gamma - \gamma'$  микроструктуры по отношению к процессу диффузионного огрубления при повышенных температурах. Образование антифазных границ в упорядоченной структуре  $\gamma'$ -фазы приводит в действие один из самых эффективных механизмов упрочнения.

Результаты работ [4,5] показывают, что путем варьирования режима термической обработки можно обеспечить широкий диапазон дисперсности и совершенства  $\gamma - \gamma'$ -микроструктуры, формирующейся в ЖНС. Вместе с тем способы оптимизации структуры жаропрочных сплавов далеко не исчерпаны. Исследование их влияния на структурные превращения в ЖНС позволят отработать

режимы модификации структуры и использовать новые способы нетрадиционного воздействия. В этом направлении важным является изучение изменения мисфита жаропрочных сплавов.

В качестве объекта исследования был выбран жаропрочный сплав PWA 1480. Сплав изучался в исходном состоянии и после специальной обработки. В состав этого сплава кроме никеля в качестве основных легирующих компонентов входят: 5%Al, 1,5%Ti, 12%Ta, 10%Cr, 5%Co, 4%W. Основной упрочняющей фазой исследуемого сплава является  $\gamma'$ -фаза. Это ГЦК упорядоченный твердый раствор на основе никеля со сверхструктурой  $L1_2$  [6]. Морфологически  $\gamma'$ -фаза представляет собой квазикубоиды, часто с довольно четкой огранкой (рис.1). Квазикубоиды  $\gamma'$ -фазы окружены относительно тонкими прослойками  $\gamma$ -фазы, представляющей собой ГЦК неупорядоченный твердый раствор (рис.1, а).

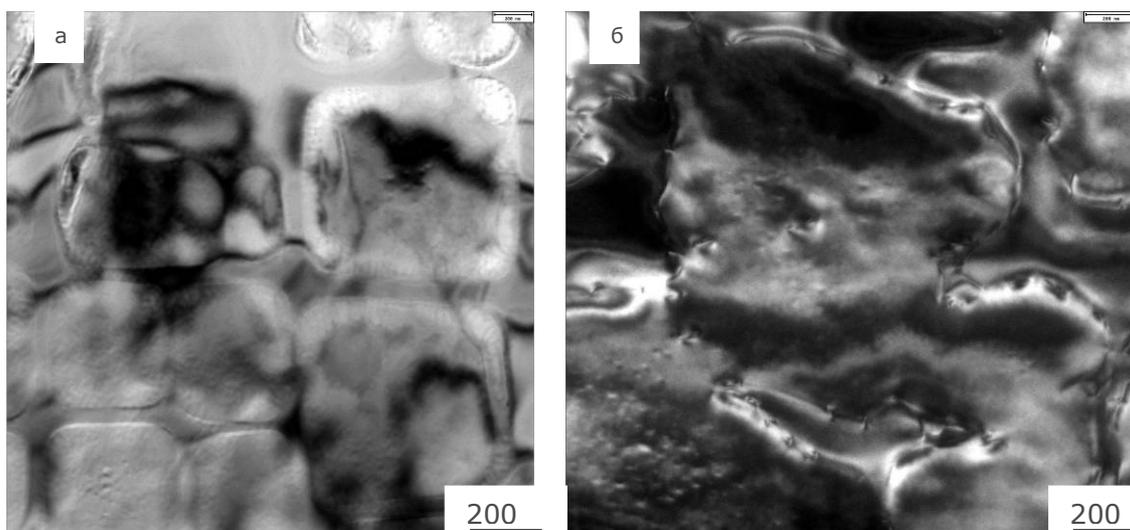


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение структуры сплава PWA 1480 в исходном состоянии: светопольное и темнопольное изображение в рефлексе  $\gamma'$ -фазы

В представленном сечении, в основном, квазикубоиды имеют прямоугольную форму. Отношение их длины к ширине находится в пределах 1,5...2,0. Квазикубоиды квадратной формы встречаются не часто. Средний их размер 1 мкм на 2 мкм. Структура квазикубоидов неоднородна. В центре кубоидов присутствуют мелкие частицы размером около 10 нм. Расстояние между частицами находится в пределах 60...120 нм. От границ кубоидов наблюдается направленный рост дисперсных частиц  $\gamma'$ -фазы. Ширина таких прослоек 200 нм и соответствует ширине прослоек  $\gamma$ -фазы, располагающейся между кубоидами. Внутри прослоек располагаются частицы карбидов диаметром 80...150 нм. Вдоль границ фаз располагаются дислокации, образующие цепочку, часто из сверхдислокаций. Иногда наблюдаются дислокации в прослойках  $\gamma$ -фазы и в квазикубоидах (рис.1, б).

Сравнение структуры сплава PWA 1480 в исходном состоянии и после обработки указывает на изменение мисфита на границе фаз. Об этом свидетельствует размытие дендритной структуры (рис. 2, а) и практическое исчезновение дислокаций по границе фаз (рис. 2, б). Контраст границы представляет собой двойную линию шириной 10...20 нм.

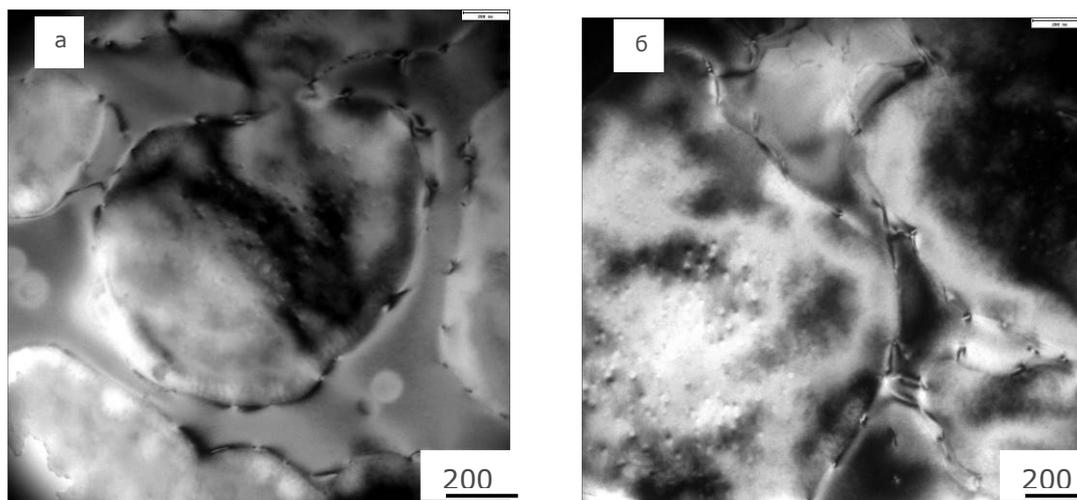


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение структуры сплава PWA 1480 после обработки: светопольное и темнопольное изображение в рефлексе  $\gamma'$ -фазы

Путем варьирования режима термической обработки можно обеспечить широкий диапазон дисперсности и совершенства  $\gamma - \gamma'$ -микроструктуры, формирующейся в ЖНС. Исследование их влияния на структурные превращения в ЖНС позволят отработать режимы модификации структуры и использовать новые способы нетрадиционного воздействия.

Таким образом мисфит является важной характеристикой ЖНС и оказывает существенное влияние на его служебные характеристики. Проведенные исследования изменения структуры сплава PWA 1480 после обработки показали возможность применения данной методики с целью изменения мисфита.

Работа выполнена при поддержке Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 годы» госконтракт № 11.519.11.6025 от 28.10.2011.

#### Список литературы

1. Светлов И.Л., Олдаковский И.В., Петрушин Н.В., Игнатова И.А. Концентрационная зависимость периодов решеток  $\gamma$ - и  $\gamma'$ -фаз никелевых жаропрочных сплавов // *Металлы*. – 1996. – № 6. – С. 150–157.
2. Никулина Н.Б., Усиков М.П., Бронфин М.Б., Сорокина Л.И. Электронно-микроскопический метод определения величины несоответствия решеток изоморфных когерентных фаз // *Заводская лаборатория*. – 1991. – № 9. – С. 54–62.
3. Протасова Н.А., Светлов И.Л., Бронфин М.Б., Петрушин Н.В. Размерное несоответствие периодов кристаллических решеток  $\gamma$ - и  $\gamma'$ -фаз в монокристаллах жаропрочных никелевых сплавов // *Физика металлов и металловедение*. – 2008. – Т. 106. – № 5. – С. 512–519.
4. Rojer A., Bastie P. Misfit and lattice parameter of single crystal AM1 superalloy: effect of temperature, precipitate morphology and  $\gamma$ - $\gamma'$  interfacial stresses // *Superalloys. The Minerals, Metals and Materials Society*, 1996. – P. 221–227.
5. Yokakawa T., Osawa M., Murakami H. et al. High temperature measurements of  $\gamma/\gamma'$  lattice misfits in third Ni-base superalloy // *Materials for power engineering. Conferens Proceedings*. – Liege, 1989. – P. 1121–1128.

6. Sato T., Kamio A. Ordered structures in the early stage of decomposition in an Al-7.9 mol % Li alloy materials transaction // J. Inst. Mater. – 1990. – V. 31. – № 1. – P. 25-30.
7. Быков Ю.Г., Разумовский И.М. Исследование влияния дисперсности микроструктуры на механические свойства жаропрочного никелевого сплава // Перспективные материалы. – 2010 – № 1. – С. 10–15.
8. Strudel J.-L. Mechanical properties of multiphase alloys, hi Physical metallurgy // Netherlands: Elsevier Science. – 1996. –V. III. – p. 2147.
9. Miller M.K., Jayaram R., Lin L.S., Cetel A.D. APFIM characterization of single-crystal PWA 1480 nickel-base super alloy // Applied Surface Science. – 1994. – №76/77. – P. 172–176.

### НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФТОРИДНОЙ ОБРАБОТКИ СЛЮД

*Ш.А. Хабибулин, магистрант гр. 4ГМ12, В.М. Погребенков, д.т.н., проф.  
Томский политехнический университет,  
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30 тел. (3822)-563-169  
E-mail: habibulin1990@mail.ru*

Слюды принадлежат к числу широко распространенных в природе минералов. Нередко они являются пороодообразующими минералами. Общее количество их в земной коре достигает примерно 3,8 %, причем в главной массе они встречаются в кислых интрузивных породах и кристаллических слюдяных сланцах.

Слюды широко применяют в качестве электро- и теплоизоляционных материалов в электро-, радио- и авиатехнике. При разработке природной слюды и изготовлении из нее электроизоляционных материалов образуется от 10 до 40% различных отходов. Среди них большой процент составляют мелкие отходы – скрап [1].

Проблема утилизации «хвостов» обогащения слюд мусковита и вермикулита, а также образующегося на слюдяных производствах скрапа, на данный момент решена не в полной мере, поэтому целью нашей работы являлось исследование изменения состава и свойств слюд в процессе химической модификации.

Объектами исследования служили слюды мусковит, вермикулит и вермикулит вспученный.

В качестве модифицирующего агента выбран гидрофторид аммония (ГДФА) вследствие высокой химической активности и низкой токсичности [2].

Исследовано по шесть составов на объект, содержащих помимо слюды от 0 до 100 мол. % ГДФА с шагом 20 %.

Фторидную обработку проводили по следующей методике. Навески слюд и ГДФА смешивали и в корундовых тиглях подвергали нагреву в безградиентной печи. Нагрев осуществляли в две стадии: первая – до температуры 130°C с выдержкой в течение двух часов, и вторая – до температуры 350°C с часовой выдержкой. После охлаждения содержимое тиглей анализировали методами рентгенографии и определения удельной поверхности (БЭТ).

Процесс фторирования слюд сопровождается увеличением удельной поверхности (рис. 1).

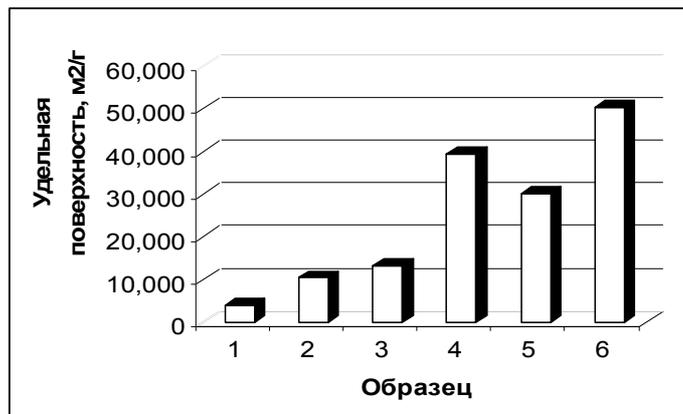


Рис. 1. Изменение удельной поверхности образцов слюд в процессе фторидной обработки

1. Мусковит;
2. Мусковит фторированный;
3. Вермикулит;
4. Вермикулит фторированный;
5. Вермикулит вспученный;
6. Вермикулит вспученный фторированный.

Это, по – видимому, связано как с расслоением слюдяных пакетов в процессе фторирования, так и с увеличением их шероховатости в процессе обескремнивания.

Анализ рентгеновских спектров мусковита (рис.2) позволяет заключить, что фторидная обработка приводит к аморфизации структуры, что выражается в снижении интенсивности наиболее характерных пиков. Фторирование вермикулита и вермикулита вспученного приводит к уменьшению интенсивности ряда пиков и появлению новых рефлексов, что говорит о заметных фазовых превращениях (рис.3 а,б).

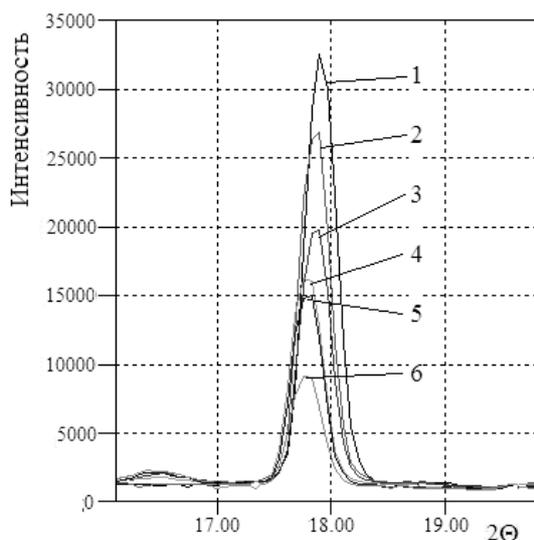


Рисунок 2. Зависимость изменения интенсивности рефлексов образцов фторированного мусковита от количества ГДФА.

1. Чистый мусковит;

2. +10% мол. ГДФА;
3. +20% мол. ГДФА;
4. +30% мол. ГДФА;
5. +40% мол. ГДФА;
6. +50% мол. ГДФА.

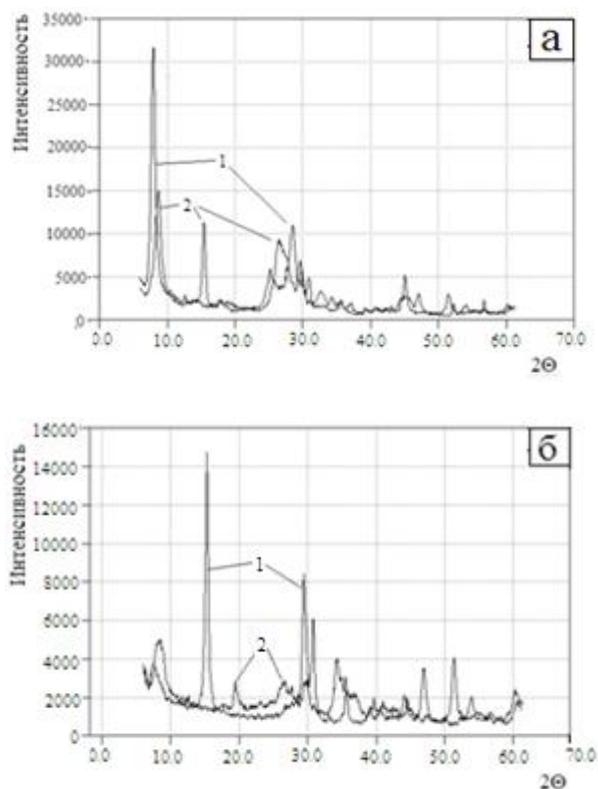


Рисунок 3. Дифрактограммы модифицированного вермикулита (а) и вермикулита вспученного (б).

1. Исходная слюда;
2. Продукт
3. фторирования.

Сравнительно невысокая температура фторирования мусковита, по-видимому, недостаточна для формирования хорошо окристаллизованной структуры. Фторидная обработка вермикулита и вермикулита вспученного сопровождается фазовыми изменениями. Процесс фторирования слюд с использованием в качестве фторирующего агента гидрофторида аммония приводит к значительному увеличению их удельной поверхности.

#### Список литературы

1. Горлов П.В. Технология конструкционных электротехнических материалов. Кн. 2.- Новосибирск: Новосиб. гос. акад. вод. трансп.-2005.-239 с. .
2. Андреев В.А. Дисс. ... канд. тех. наук. Томск: Томский политехн. унив., 2007.- 143 с.

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

*А.П. Хрусталева, студент гр. 4Б91, С.А. Ворожцов, к.т.н.,*

*Научный руководитель: С.Н. Кульков, д.ф.-м.н., проф.*

*Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, 634021, г.*

*Томск,*

*пр. Академический 2/4, тел. (3822)-491-881*

*E-mail: vorn1985@gmail.com*

### **Введение**

Замена стали на легкие и сверхлегкие композиты приводит к уменьшению веса конструкции и повышению топливной эффективности. Одним из наиболее перспективных композиционных материалов для реализации проблемы уменьшения веса конструкций с сохранением высокой прочности являются композиты класса ММС (metal matrix composite) – металлическая матрица, армированная высокопрочным упрочнителем. В качестве материала такой матрицы могут быть использованы широко применяемые металлы, такие как алюминий, магний, их сплавы, а в качестве упрочнителя – частицы оксида алюминия ( $Al_2O_3$ ), карбида кремния (SiC) и др. [1,2]. Использование многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) в качестве упрочняющей фазы является перспективным направлением при получении композитов, т.к. МУНТ обладают высокими механическими характеристиками (предел прочности достигает 7 ГПа), столь высокие механические свойства нанотрубок могут значительно повлиять на механические свойства получаемых композиционных материалов.

Для синтеза композитов на основе алюминия, упрочненных углеродными нанотрубками широко используются методы порошковой металлургии. Известно, что главной проблемой при получении композиционных материалов такими методами является образование карбида алюминия на границе раздела Al/МУНТ, которое не позволяет сохранить нанотрубки в металлической матрице, а, следовательно, получить высокие механические свойства. Известно, что при получении подобного рода материалов, можно использовать метод горячего прессования, при котором возможно получение плотных материалов в твердофазном состоянии без образования расплава, а, следовательно, сохранение углеродных нанотрубок.

Цель работы - изучение микроструктуры, кристаллической структуры и фазового состава горячепрессованных композиционных материалов на основе алюминия, упрочненных углеродными нанотрубками.

### **Материалы и методика эксперимента**

В качестве материалов для исследований в работе использованы порошок алюминия марки АСДб и многослойные углеродные нанотрубки, полученные по технологии осаждения из газовой фазы (CVD-технология) [3].

Композиционные материалы из исследуемых порошков получены методом горячего прессования порошковых смесей в графитовых пресс-формах в среде аргона при температуре 600 °С и давлении 30 МПа. Продолжительность изотермической выдержки смесей под давлением составляла 5 и 20 минут. Количество углеродных нанотрубок в смеси порошков АСДб-МУНТ, подвергаемой горячему прессованию составляло 1 и 5 вес.%.

Исследование фазового состава и структурных параметров исходных порошков и полученных на их основе композиционных материалов осуществлялось на дифрактометре с фильтрованным  $\text{CuK}\alpha$  излучением. Съемка проводилась по точкам с шагом  $0.1^\circ$  в интервалах  $20^\circ < 2\theta < 80^\circ$  для определения размеров областей когерентного рассеяния по уширению рентгеновских профилей (111) на малых углах дифракции и  $130^\circ < 2\theta < 140^\circ$  для расчета микродисторсии кристаллической решетки из уширения рефлексов на дальних углах дифракции (422). Расчет параметра кристаллической решетки проводился экстраполяцией параметров на угол, равный  $90^\circ$  по аппроксимирующей функции  $\cos^2\Theta$ .

Структура композиционных материалов исследовалась на растровом электронном микроскопе Philips, SEM 515. Измерение микротвердости композиционных материалов Al-МУНТ проводилось на микротвердомере ПМТ-3 с нагрузкой на индентор 200 г.

### Результаты и обсуждение

На рис. 1а представлено РЭМ изображение исходного порошка алюминия. Видно, что он состоит из частиц правильной сферической формы, причем по распределению частиц по размерам (рис. 1б) установлено, что их средний размер составляет 18 мкм.

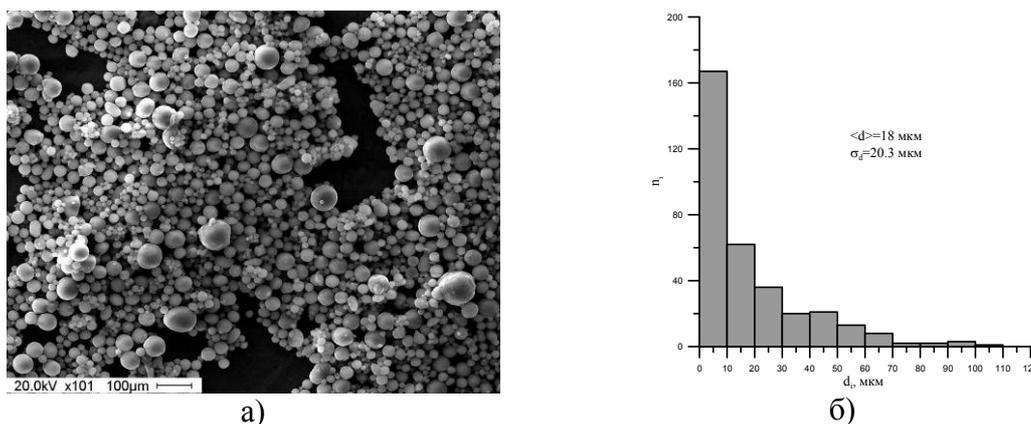


Рисунок 1- РЭМ изображение порошка алюминия марки АСД6 (а) и распределение частиц по размерам (б)

Анализ дифрактограмм порошка алюминия показал, что на рентгенограмме присутствуют только рефлексы, соответствующие алюминию, следов оксида алюминия обнаружено не было. По данным рентгеноструктурного анализа размер областей когерентного рассеяния в порошке составил 110 нм, величина микродисторсии кристаллической решетки  $\langle \varepsilon \rangle = 2.9 \cdot 10^{-3}$ . Расчет параметра кристаллической решетки алюминия показал незначительное отличие от известных данных и составил  $a = 0.40479$  нм (для алюминия параметр  $a = 0.4049$  нм).

Углеродные нанотрубки, используемые в работе, имели морфологическое строение аналогично [4].

Дифрактограммы, полученные от образцов после горячего прессования свидетельствуют о том, что в них наблюдаются только рефлексы, соответствующие алюминию. Рефлексов карбида алюминия на рентгенограммах обнаружено не было. По-видимому, невысокая температура синтеза материалов позволила предотвратить химико-реакционное взаимодействие между алюминием и углеродными нанотрубками. Рентгеноструктурный анализ показал, что размер ОКР алюминия при

выдержке 5 минут составляет  $100\pm 10$  нм, что соответствует размеру ОКР в порошке в исходном состоянии, однако при увеличении времени горячего прессования до 20 минут, происходит уменьшение размеров ОКР до  $55\pm 5$  нм, но микродисторсия кристаллической решетки алюминия при этом изменяется незначительно и составляет  $2,5-2,8\cdot 10^{-3}$ .

На рис. 2 представлены РЭМ изображения травленной поверхности поперечного сечения горячепрессованных композиционных материалов Al-1%МУНТ (а) и Al-5%МУНТ (б), полученных при времени изотермической выдержки под давлением 20 минут. На рис. 2 (а) видно, что при горячем прессовании в материале образовалась структура из зерен со средним размером 21 мкм, что близко по значению к среднему размеру частиц в порошке алюминия. При этом из рис. 2 (б) видно, что увеличение содержания углеродных нанотрубок в металлической матрице приводит к пластическому деформированию зерен алюминия, которые из равноосной (рис. 2 а) приобретают вытянутую форму с большой осью перпендикулярно оси прессования с размерами параллельно оси прессования 3 мкм, а перпендикулярно оси – 25 мкм.

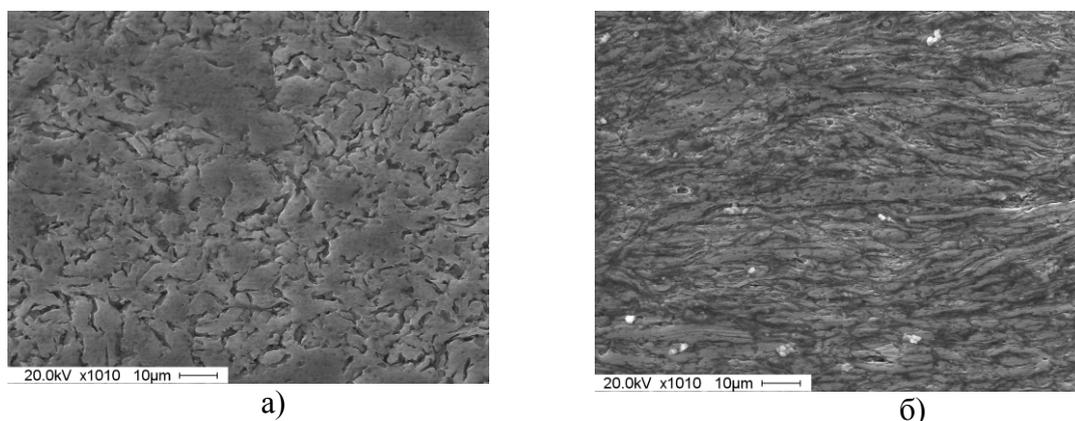


Рисунок 2- РЭМ изображение поверхности горячепрессованного композита Al-МУНТ с содержанием МУНТ: а) 1%; б) 5%.

Плотность материалов, определенная гидростатическим взвешиванием, при выдержке 5 минут во всех случаях составляет  $\sim 2,4$  г/см<sup>3</sup>, а выдержка порошковых смесей под давлением в течение 20 минут приводит к увеличению плотности материалов до значения 2,69 г/см<sup>3</sup>, что очень близко к теоретической плотности алюминия. По-видимому, пластическое деформирование зерен способствует увеличению плотности материалов.

Измерения твердости материалов Al-1%МУНТ показали, что она возрастает с увеличением плотности образцов. При выдержке под давлением 5 минут твердость составляет 280 МПа, а при выдержке 20 минут – 470 МПа, однако твердость материалов с содержанием 5% МУНТ немного ниже и составляет 260 и 400 МПа, соответственно.

### Выводы

Установлено, что с увеличением содержания углеродных нанотрубок в металлической матрице происходит пластическое деформирование зерен, обуславливающее высокую плотность материалов. Твердость и плотность материалов возрастают с увеличением времени выдержки порошковых смесей под

давлением, при этом увеличение содержания МУНТ в металлической матрице приводит к небольшому снижению твердости.

Работа проводилась при частичной финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы. Соглашения № 14.В37.21.0758, № 14.В37.21.1559 и № 14.В37.21.0050

#### Список литературы

1. Sakthivel A., etc. Production and mechanical properties of SiCp particle-reinforced 2618 aluminum alloy composites. Journal of material science. 2008. №43. P. 7047–7056.
2. Xiaoxin Xia, McQueen H.J. Deformation behavior and microstructure of 20% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reinforced 6061 Al composite.// Applied composite materials. - 1997. - № 4. - P. 333-347.
3. Su M., Zheng B., Liu J. A scalable CVD method for the synthesis of single-walled carbon nanotubes with high catalyst productivity // Chemical physics letters. 2000. Vol. 322, iss. 5, P. 321-326.
4. Огнев А.Ю., Варенцов В.К., Кудашов А.Г. и др. Влияние поверхностной модификации углеродных нанотрубок на прочность полимерного нанокompозита в условиях сжатия // Научный вестник НГТУ. 2010. №4 (41). С.98-103

### СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ РОСТА ВЧ-МАГНЕТРОННЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩЕГО ГИДРОКСИАПАТИТА

*Р.А. Сурменев, к.ф.-м.н., доц., А.А. Шаронова, студент гр. 0ГМ21, Иванова А.А., аспирант каф. ТиЭФ ФТИ, Сурменева М.А., мнс каф. ТиЭФ ФТИ  
Томский политехнический университет,  
634050, г.Томск, пр.Ленина,30, тел.(3822) 563-451  
E-mail: [surmenev@tpu.ru](mailto:surmenev@tpu.ru)*

В современной соматологии и травматологии в силу широкого распространения среди людей заболеваний зубов и челюстных костей, а так же травм ведущих к повреждению костно-мышечного аппарата большое внимание уделяется разработке новых методов лечения с применением новых материалов на поверхности имплантатов. Как известно сразу после имплантации взаимодействие между поверхностью имплантата и окружающей тканью оказывает существенное влияние на степень его принятия организмом, помимо конструкции и материала имплантата на его остеоинтеграцию влияет структура и свойства функционального покрытия. С целью создания оптимального по физическим, химическим, биологическим и структурным параметрам функционального покрытия имплантата, в области медицинского материаловедения стоит задача разработки новых материалов и технологий их производства, предклинические и клинические испытания [1, 2].

Основными методами, используемыми для формирования биосовместимых покрытий, являются: плазменное напыление, лазерная абляция, микродуговое окисление, электрофорез, золь-гель метод и многие другие. Эти методы имеют определенные ограничения: несбалансированность по элементному составу, сложность контроля фазового состава, низкая величина адгезионной прочности

покрытия, ограниченность в выборе материала основы и т. д. Известно, что метод высокочастотного магнетронного распыления (ВЧ-распыления) позволяет получать функциональные покрытия различного состава, обладающие высокой адгезионной прочностью к подложкам из различных материалов. При использовании магнетронного распыления на свойства покрытий оказывают влияние: величина отрицательного электрического смещения на подложке, мощность разряда, давление рабочего газа. Однако, в литературе недостаточное внимание уделено комплексному исследованию свойств материала мишени, состава плазмы ВЧ-разряда, влиянию мощности плазмы разряда и дополнительного отрицательного смещения на свойства кальций-фосфатных покрытий. Однако механизмы роста покрытий из плазмы ВЧ-разряда до сих пор изучены недостаточно, что затрудняет выбор оптимальных условий получения покрытий и прогнозирование поведения системы “имплантат – покрытие” в биологическом организме [3 – 5].

В данной работе изучены структурные свойства серебрясодержащих кальций-фосфатных (Ag-ГА) покрытий, сформированных методом ВЧ-магнетронного распыления при различной геометрии расположения образцов в процессе напыления.

Для напыления Ag-ГА покрытий использовалась промышленная установка 08ПХО-100Т-005 с плоским магнетронным источником. Рабочая частота ВЧ-генератора составляла 5,28 МГц. В качестве подложек использовались монокристаллы бромида калия KBr, титан VT1-0 и кремний Si. Напыление покрытий на подложку производилось в вакуумной камере при давлении рабочего газа (Ar) 0,1 Па в ВЧ-разряде мощностью 290 Вт в течение 180 мин, подложка была заземлена. Расстояние между мишенью и подложкой составляло 40 мм. Схема расположения образцов на подложке представлена на рисунке 1 [7].

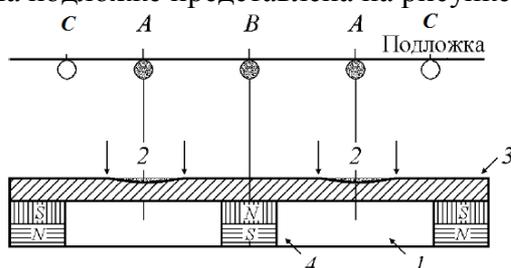


Рис.1. Схема процесса напыления покрытий. А, В, С – области расположения образцов покрытия на подложке. 1 – система охлаждения магнетрона; 2 – зона распыления мишени; 3 – мишень для распыления; 4 – магнитная система [6].

Для визуализации структурных особенностей покрытий относительно геометрии расположения образцов в процессе напыления, было проведено исследование методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), результаты исследования представлены на рисунке 2.

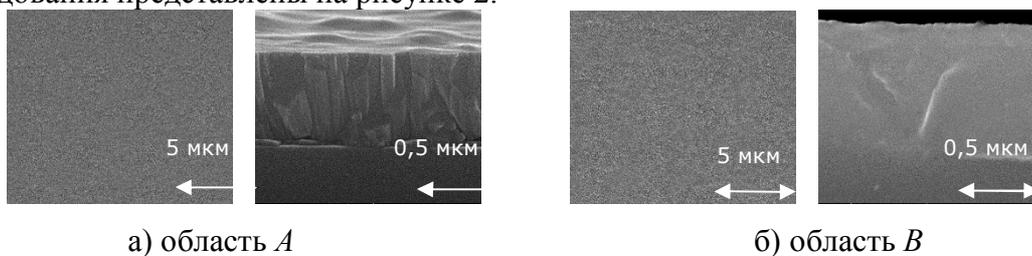


Рис. 2. СЭМ-изображение поверхности и поперечного сечения ВЧ-магнетронного Ag-ГА покрытия на кремнии.

Морфологические исследования, сканирующей электронной микроскопии, свидетельствуют о формировании столбчатой кристаллической структуры Ag-ГА покрытий в области эрозии мишени и аморфной структуры вне области эрозии, а также показывают, что покрытие однородное, плотное, не содержит видимых дефектов, пор и микротрещин по всей площади образца. Толщина покрытия в области *A* составляет  $580 \pm 20$  нм и  $820 \pm 20$  нм в области *B*, такое распределение толщины между позициями соответствует наложению областей интенсивного потока материала в области *B* (в центре подложкодержателя) в то время как в областях *A* и *C* подобного наложения нет, что обусловлено конструкцией магнитной системы [8].

Дальнейшее исследование заключалось в рассмотрении инфракрасных (ИК) спектров поглощения, спектры оптического поглощения получены на приборе Termo Nicolet 5700 в диапазоне  $400\text{--}2000\text{ см}^{-1}$ , экспериментальные результаты представлены на рисунке 3.

В рассматриваемой области обнаруженные на спектрах полосы связаны с различными физическими типами колебаний основных структурных фрагментов неорганической компоненты ГА (ортофосфатных  $\text{PO}_4^{3-}$  и гидроксильных ОН связей).

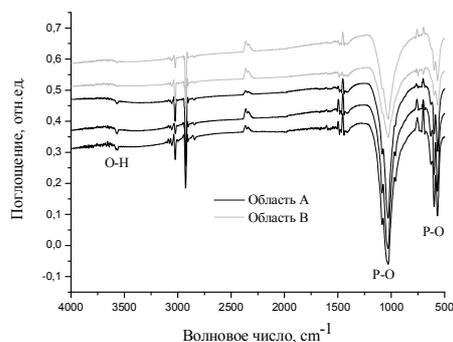


Рис. 3. ИК-спектры поглощения Ag-ГА покрытий, полученных при разной геометрии расположения образцов в процессе напыления покрытия.

На рисунке 3 хорошо выделяется изменение четырех основных полос ИК-поглощения:  $564, 604\text{ см}^{-1}$  – трижды вырожденное деформационное колебание  $\nu_4$  О-Р-О в  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $960\text{ см}^{-1}$  – полностью симметричное валентное колебание Р-О в  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $1081\text{ см}^{-1}$  – асимметричное валентное колебание Р-О в  $\text{PO}_4^{3-}$  [9]. Результаты инфракрасной спектроскопии, свидетельствуют о том, что геометрия расположения образцов относительно зоны эрозии мишени, влияет на изменение интенсивности полос поглощения групп фосфатов, следует уширение полос поглощения и ухудшение разрешения полос. Как показано в работе [9] все эти изменения приводят к уменьшению значения параметра инфракрасного расщепления (IRSF-IR splitting factor,  $\text{IRSF} = I(564\text{ см}^{-1}) + I(604\text{ см}^{-1}) / I(584\text{ см}^{-1})$ ). Таким образом, с использованием IRSF параметра установлена степень кристалличности Ag-ГА покрытий относительно зоны эрозии мишени. Степень кристалличности исследуемых образцов варьируется от 2,31 до 2,38 отн. ед. в то время как для зубной ткани этот параметр выше и варьируется от 2,88 до 3,51 отн. ед.

### **Заключение**

В результате исследования методами ИК-спектроскопии и РЭМ структуры и свойств полученных при различной геометрии расположения образцов методом ВЧ-магнетронного напыления Ag-ГА покрытий установлено, что в области *A* происходит рост тонкого (400-500 нм) кристаллического покрытия, в то время как в областях *B* и *C* покрытие имеет более высокие значения толщины (600-900 нм) и обладает аморфной структурой. Степень кристалличности исследуемых образцов варьируется от 2,31 до 2,38 отн. ед.

Авторы выражают благодарность за помощь в подготовке материала профессору В.Ф. Пичугину и проф. М. Эппле (университет Дуйсбург-Эссен, Германия).

### **Список литературы:**

1. Эппле, М., Биоматериалы и биоминерализация. – Томск: Ветер. 2007. – 144 с.
2. Петровская Т.С., Биоматериалы и имплантаты для травматологии и ортопедии: монография / Т.С. Петровская, В.П. Шахов, В.И. Верещагин, В.П. Игнатов. – Томск: ТПУ, 2011. – 307 с.
3. Сурменев Р.А., Сурменева М.А., Пичугин В.Ф., М.Эппле ВЧ-магнетронные кальций-фосфатные покрытия на материалах медицинских имплантатов // Известия томского политехнического университета – 2009. – Т.315. № 2 – С.138–141.
4. Surmenev R.A., Surmeneva M.A., Evdokimov K.E., Pichugin V.F., T.Peitsch, M.Epple The influence of the deposition parameters on the properties of an rf-magnetron-deposited nanostructured calcium phosphate coating and a possible growth mechanism // Surface & Coatings Technology – 2011. – № 205 – P.3600-3606
5. Сурменева М.А., Сурменев Р.А., Чайкина М.В., Качаев А.А., Пичугин В.Ф., М.Эппле Исследование фазового и элементного состава покрытий на основе кремнийсодержащего гидроксипатита для медицинских имплантатов, полученных методом ВЧ-магнетронного распыления // Физика и химия обработки материалов – 2012. – № 3 – С.51-60
6. Сурменев Р.А., Сурменева М.А., Евдокимов К.Е., Пичугин В.Ф., М.Эппле Зависимость свойств магнетронных Са-Р покрытий, сформированных из плазмы ВЧ-разряда, от параметров напыления // Физика и химия обработки материалов – 2010. – № 4 – С.57-65
7. Сурменев Р.А. Формирование биосовместимых кальций-фосфатных покрытий методом высокочастотного магнетронного распыления: кандидат ф-м н. Томский политехнический университет (ТПУ) – Томск : 2008. – 164 с.
8. Сурменева М.А. Закономерности формирования, структурные особенности и свойства покрытия на основе фосфатов кальция, полученного ВЧ-магнетронным осаждением: кандидат ф-м н. Томский политехнический университет (ТПУ) – Томск : 2012. – 158 с.
9. Киселева Д.В. Особенности структуры неорганической компоненты ископаемых и современных костных остатков по данным ИК-спектроскопии и микроскопии // Ежегодник-2008, Тр.Игг УрО РАН, год выпуска.- 2009, №156 – С.312-317.

## КОРРЕКЦИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИ РАССЧИТАННЫХ Т-Х-У ДИАГРАММ IN-SN-ZN И AG-BI-SN

*А.П. Тюрюханова<sup>1</sup>, студент гр.13100, В.И. Луцык<sup>1,2</sup>, д.х.н., проф., В.П. Воробьева<sup>2</sup>,  
д.ф.-м.н., доц., С.Я. Шодорова<sup>2</sup>, аспирант*

<sup>1</sup>*Бурятский государственный университет,*

*670000, г.Улан-Удэ, ул.Смолина, 24а, тел.(3012)-213-699*

<sup>2</sup>*Институт физического материаловедения СО РАН, 670047, г.Улан-Удэ,  
ул. Сахьяновой, 6, тел.(3012)-433-224*

E-mail: vluts@ipms.bsnet.ru

Трехмерные (3D) компьютерные модели фазовых диаграмм используются как для визуализации, так и для оценки корректности термодинамических расчетов и интерпретации эксперимента [1]. Сначала для определения количества и типа поверхностей и фазовых областей строится прототип Т-х-у диаграммы. Далее в него вводятся реальные параметры и уточняются характеристики поверхностей для получения более совершенной модели. При определении геометрического строения фазовой диаграммы используется схема моно- и нонвариантных состояний [2, 3]. В ее основе лежит обычная схема фазовых реакций, в которой перечислены лишь трех- и четырехфазные реакции, иногда с приписанными значениями температур нонвариантных реакций (табл. 2) [4-6]. Однако, кроме этой информации, в схему моно- и нонвариантных состояний добавлены траектории реагентов трехфазных реакций, что позволяет не просто перечислить последовательность фазовых превращений в системе, но и облегчить понимание сложного геометрического строения ее Т-х-у диаграммы (табл. 1).

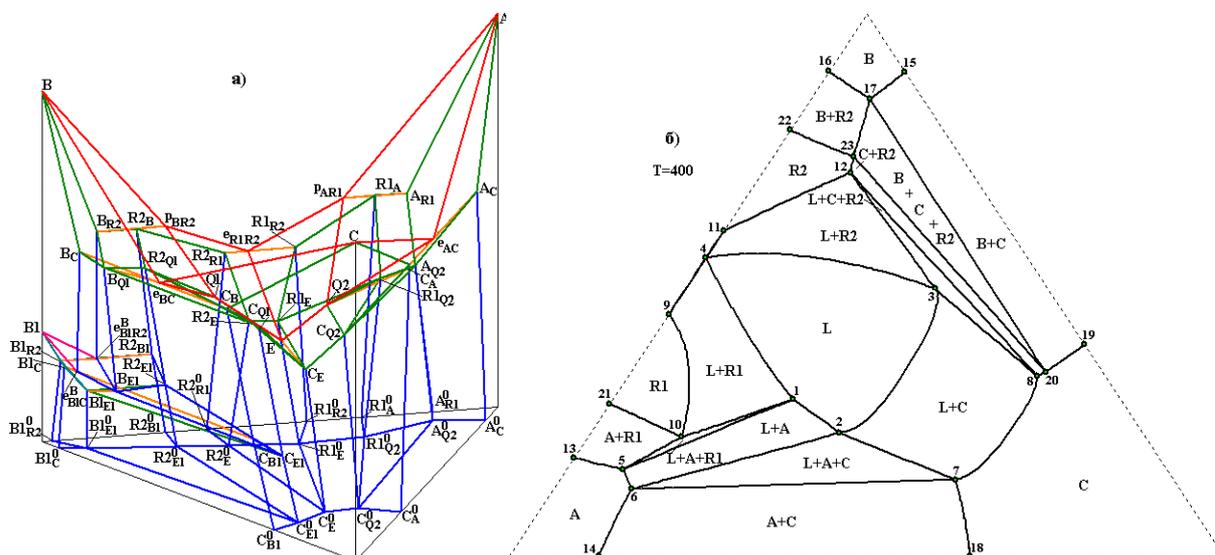


Рис. 1. Т-х-у диаграмма прототипа (85 поверхностей и 34 фазовые области) системы In-Sn-Zn (а), изотермический разрез  $T=T_{eR1R2}$  (б)

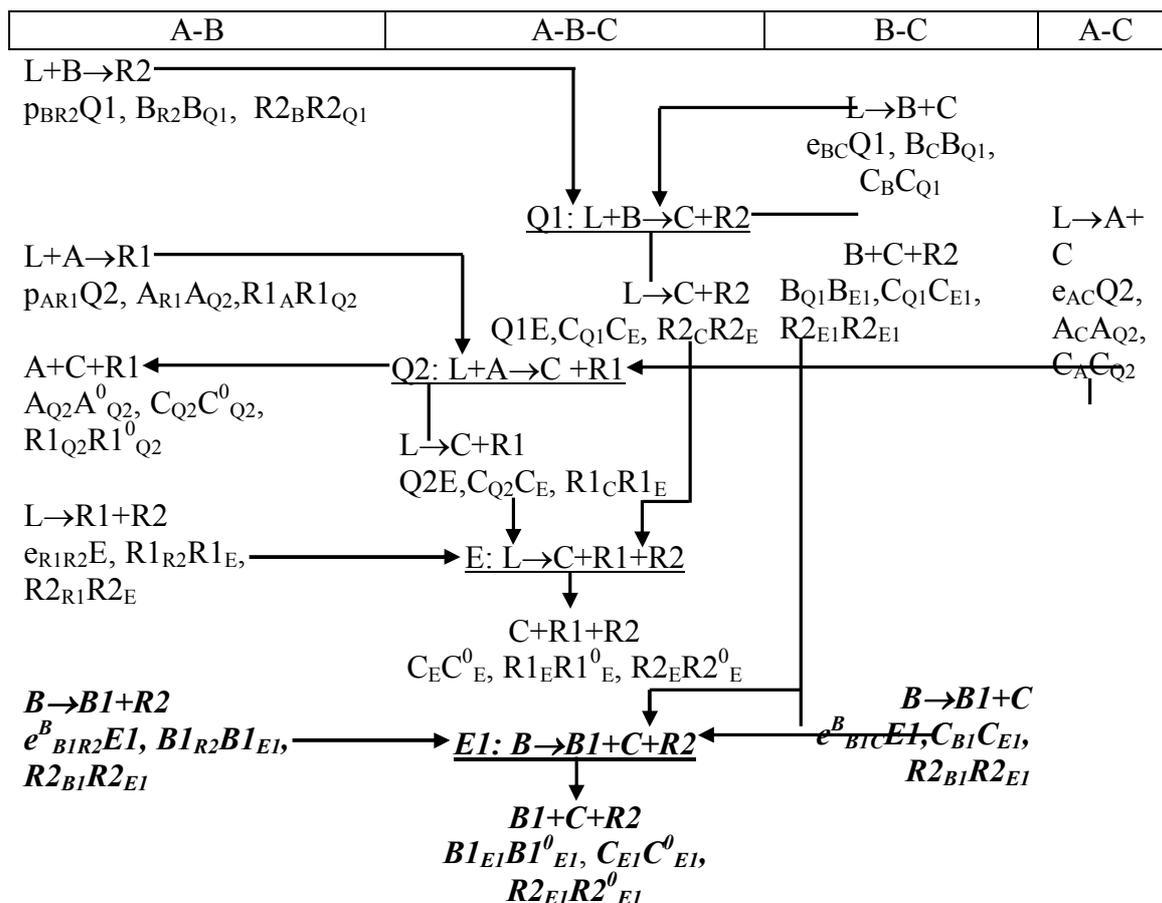
### 1. Система In-Sn-Zn

Для построения 3D модели Т-х-у диаграммы системы A-B-C=In-Sn-Zn с бинарными соединениями R1 и R2 и низкотемпературной полиморфной модификацией олова (B1) в системе In-Sn использовались данные Атласа фазовых

диаграмм трехкомпонентных бесвинцовых систем [7]: бинарные системы, проекция ликвидуса, таблица невариантных реакций ликвидуса, две изотермы и две изоплеты. После записи схемы моно- и невариантных состояний (табл. 1) по ней определены контуры шестидесяти поверхностей. Для учета полиморфизма олова в схему добавлены два бинарных  $B \rightarrow B1+C$ ,  $B \rightarrow B1+R2$  и тройной эвтектоид  $E1: B \rightarrow B1+C+R2$ . В результате, список поверхностей увеличился на 25.

Таблица 1.

Схема моно- и невариантных состояний системы In-Sn-Zn,  
 $C > B > p_{BR2} > e_{BC} > Q1 > A > e_{AC} > p_{AR1} > Q2 > e_{R1R2} > E > B1 > e^B_{B1C} > e^B_{B1R2} > E1^*$ .



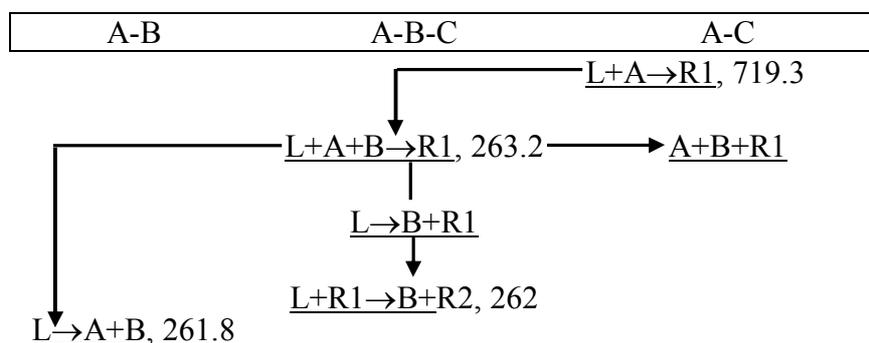
\* Курсивом выделены состояния, связанные с полиморфизмом олова (B=Sn)

### 2. Система Ag-Bi-Sn

В таблице невариантных реакций Атласа для системы Ag-Bi-Sn=A-B-C квазиперитектическая реакция  $L+R1 \rightarrow A+B$  ( $R1$  – одно из двух бинарных инконгруэнтно плавящихся соединений в системе Ag-Sn, а именно – с большим содержанием серебра) обозначена буквой D, что соответствует ее вырождению в трехфазную реакцию, которая, согласно [6], должна быть записана в виде  $L \rightarrow A+B(R1)$ .

Таблица 2.

Фрагмент схемы фазовых реакций системы *Ag-Bi-Sn*,  
 $A > p_{AR1} > p_{R1R2} > B > D > Q > e_{AB} > C > e_{CR2} > e_{BC} > E$ .



В соответствии с заданным в Атласе температурным рядом (табл. 2), реакции D предшествует перитектическая реакция  $L+A \rightarrow R1$ , а после ее окончания начинаются моновариантные выделения двойных эвтектик  $L \rightarrow A+B$  и  $L \rightarrow B+R1$ , что формально соответствует уже не квазиперитектической  $L+R1 \rightarrow A+B$ , а перитектической реакции  $L+A+R1 \rightarrow B$ .

Если воспользоваться приведенными в Атласе координатами составов фаз  $D(0.038, 0.958, 0.004)$ ,  $A_D(0.913, 0.002, 0.085)$ ,  $B_D(0, 1, 0)$ ,  $R1_D(0.895, 0.003, 0.102)$  для проверки положения точки D относительно треугольника  $A_D B_D R1_D$ , то оказывается, что все решения  $x_1=0.017$ ,  $x_2=0.958$ ,  $x_3=0.025$  матричного уравнения

$$\begin{pmatrix} D_1 \\ D_2 \\ D_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_1 & B_1 & R1_1 \\ A_2 & B_2 & R1_2 \\ A_3 & B_3 & R1_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix},$$

в котором через  $D_i$ ,  $A_i$ ,  $B_i$ ,  $R1_i$  ( $i=1..3$ ) обозначены, соответственно, координаты точек D,  $A_D$ ,  $B_D$ ,  $R1_D$ , удовлетворяют условию  $0 < x_i < 1$ , что говорит о принадлежности точки D треугольнику  $\Delta A_D B_D R1_D$  и, следовательно, об эвтектическом характере нонвариантного превращения.

Если, как предполагается в Атласе, в реакции  $L+R1 \rightarrow A+B$  имеет место вырождение жидкой фазы  $L \rightarrow A+B(R1)$ , то есть четырехфазное превращение  $L+R1 \rightarrow A+B$  становится трехфазным  $L \rightarrow A+B$  в присутствии пассивной фазы  $R1$ , тогда соответствующая ей точка D должна принадлежать отрезку  $A_D B_D$ . Однако D не лежит на отрезке  $A_D B_D$ .

Следовательно, эта фазовая реакция требует дополнительного изучения и уточнения параметров всех фаз, участвующих, как в этой реакции, так и в связанных с ней моновариантных реакциях.

#### Список литературы:

1. Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P. Computer models of eutectic type T-x-y diagrams with allotropy. Two inner liquidus fields of two low-temperature modifications of the same component // J. of Thermal Analysis and Calorimetry. - 2010. - V. 101. - No 1. - P. 25-31.
2. Dinsdale A., Watson A. et al., Atlas of Phase Diagrams for Lead-Free Soldering. - Czech Rep., Brno: Vydavatelstvi KNIHAR, 2008. - V. 1. - 289 p.

3. Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P., Nasrulin E.R. T-x-y Diagrams with primary crystallization fields of low-temperature modifications // Crystallography Reports. - 2009. - V. 54. - No 7. - P. 1289-1299.
4. Луцык В.И., Воробьева В.П. Топологические и геометрические тренды в конструировании фазовых равновесий // Вестник Бурятского научного центра СО РАН. -2012. - № 4(8). – С. 212-229.
5. Scheil E. Darstellung von Dreistoffsystemen // Arch. Eisenhüttenwes. – 1936. - Bd. 9. – S. 571-573.
6. Lukas H.L., Henig E.-T., Petzow G. 50 Years Reaction Scheme after Erich Scheil // Z. Metallkd. – 1986. – Bd. 76. – H. 6. – S. 360-367.
7. Connell R.G. A Tutorial on Flow Diagrams: A Tool for Developing the Structure of Multicomponent Phase Diagrams // J. Phase Equilibria and Diffusion. – 1994. – V. 15. – No 1. – P. 6-19.

## О РАСТВОРЕНИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И ОКСИДНЫХ НАНОЧАСТИЦ В СИНТЕТИЧЕСКОЙ ЛЕГОЧНОЙ ЖИДКОСТИ

*Е.Н. Юнда<sup>1</sup>, студент гр. 4E00, А.Ю. Годымчук<sup>1</sup>, к.т.н., доцент, М.А. Умрихина<sup>2</sup>,  
вед.специалист,*

*<sup>1</sup>Томский политехнический университет,  
634050, г.Томск, пр.Ленина,30, тел.(3822)-419-147*

*<sup>2</sup>Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина,  
392000, г.Тамбов, Интернациональная, 33, тел.(4752)-723-434*

E-mail: [eny@tpu.ru](mailto:eny@tpu.ru)

Благодаря большим перспективам наночастиц цинка и его оксидов [1-3] спрос на их производство будет постоянно увеличиваться. В производственных условиях (при получении, аттестации, упаковке и т.д.) персонал, так или иначе, контактирует с наночастицами, что обуславливает актуальность изучения их токсических свойств.

С точки зрения токсикологии, крайне важным является определение продуктов взаимодействия цинковых наноматериалов с окружающей средой, вследствие относительности токсического эффекта, проявляемого цинксодержащими материалами [4]. Учитывая тот факт, что токсичность нерастворимых соединений цинка по отношению к ракообразным, растениям, насекомым и др. отличается от токсичности соединений цинка в растворенной форме (например, ионы цинка  $Zn^{2+}$ ) [5-6], в качестве одной из важнейших фундаментальных физико-химических характеристик наночастиц в биологических средах рассматривается их способность растворяться в водных растворах и биологических жидкостях.

Таким образом, растворимость, несомненно, следует рассматривать как основной фактор при оценке рисков воздействия наноматериалов на организм, включая разработку санитарных норм и гигиенических нормативов, регламентирующих состав окружающей среды, включая воздух рабочей зоны при работе персонала с наноматериалами, а также продуктов, содержащих наночастицы.

Поэтому целью настоящей работы была количественная оценка растворимости нано- и субмикронных частиц цинка и оксида цинка в синтетическом альвеолярном растворе.

В качестве объектов исследования использовали электровзрывной нанопорошок Zn ( $d_{cp} = 62$  нм, ООО «Передовые порошковые технологии», РФ) и субмикронный порошок ZnO, полученный плазмохимическим методом (длина частиц – ок. 200 нм, толщина – 50 нм, «Эмпилс-Цинк», РФ). Форму и размер частиц определяли с помощью просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе JEM-2100F (JEOL, Япония, рис. 1а,б).

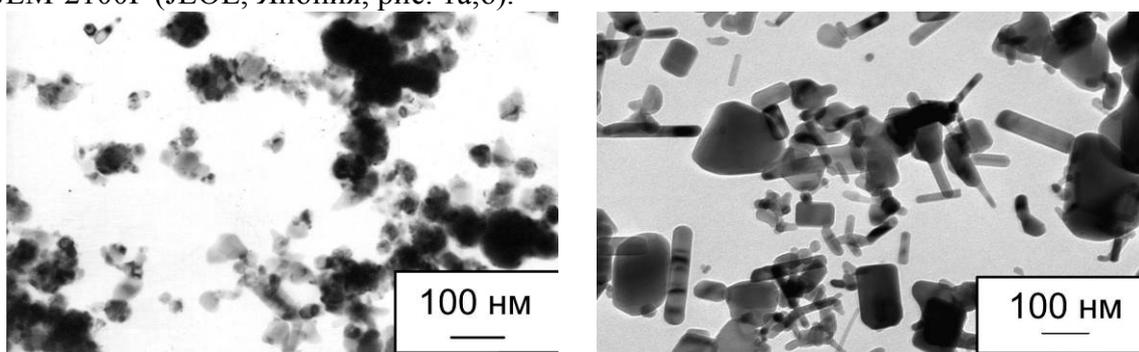


Рис. 1. Данные просвечивающей электронной микроскопии: а) нанопорошка Zn, б) нанопорошка ZnO.

На основе выбранных порошков готовили суспензии с использованием синтетического альвеолярного раствора (Alveolar Fluid – ALF, табл. 1).

Таблица 1.

*Состав синтетического альвеолярного раствора.*

Химическая формула компонента	Состав компонента, г/л
MgCl <sub>2</sub>	0.050
NaCl	3.210
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0.071
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.039
CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0.128
NaOH	6.000
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	20.800
H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> COOH	0.059
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Na <sub>3</sub> O <sub>7</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0.077
C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> Na <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0.090
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> NaO <sub>3</sub>	0.085
C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O <sub>3</sub> Na	0.086

Наночастицы при попадании в организм через дыхательную систему способны достигать самых удаленных участков респираторного тракта – альвеолярных мешочков [7]. Альвеолярные мешочки имеют размер около 300 мкм, а их количество достигает 600-700 млн.шт. Альвеолы представляют собой мишени, в которые попадают различные химические токсиканты, поступившие в респираторный тракт. И именно в них определяется, в каком виде токсикант проникнет в организм. Именно поэтому в работе использовали синтетический

альвеолярный раствор, все компоненты которой входят в состав легочной жидкости в организме млекопитающих.

Концентрация приготовленных суспензий составила 0.01 мас.%, время выдерживания – 10; 60; 180; 300 минут; 24 часа. Во всех суспензиях после выдерживания дисперсную фазу (порошок) отделяли от дисперсионной среды с помощью центрифугирования в течение 10 минут (объем колб – 15 мл, скорость – 3000 об/мин, Centrifuge Eppendorf 5702, США). Отсутствие твердой фазы в растворе было подтверждено методом фотонной кросскорреляционной спектроскопии (NanoPhox, Германия). После удаления осадка все жидкости консервировали с помощью 65 %-ной  $\text{HNO}_3$  (в 50 мл раствора добавляли 240 мкл кислоты).

Концентрацию ионов цинка в растворе определяли с помощью атомной абсорбционной спектроскопии (Purkin Elemer Analyst 800, США). Определенную концентрацию использовали для расчета степени ( $\alpha$ ) и удельной скорости растворения ( $R$ ) по следующим формулам соответственно:

$$\alpha = \frac{m_{Zn}}{m_{NP}} \cdot 100\%, \quad R = \frac{m_{Zn}}{t \cdot S},$$

где  $m_{Zn}$  – масса ионов  $\text{Zn}^{2+}$  в растворе после взаимодействия,  $m_{NP}$  – исходная масса нанопорошка,  $t$  – время выдерживания,  $S$  – удельная площадь поверхности нанопорошка.

На рис. 3 представлены графики изменения концентрации ионов цинка в растворах. Установлено, что степень растворения наночастиц цинка в AIF достигает 99,9 % за 24 часа, в то время как максимальная степень растворения нанопорошка ZnO (70 %) достигается за 3 часа.

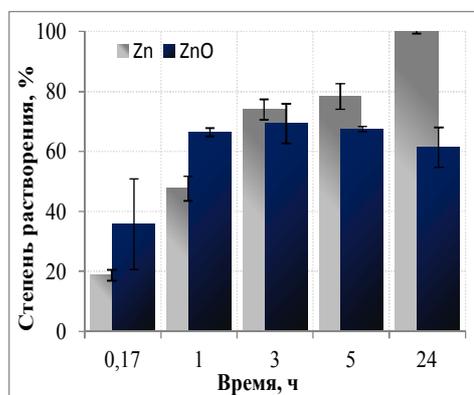


Рис. 3. Степень растворения наночастиц Zn и ZnO в AIF

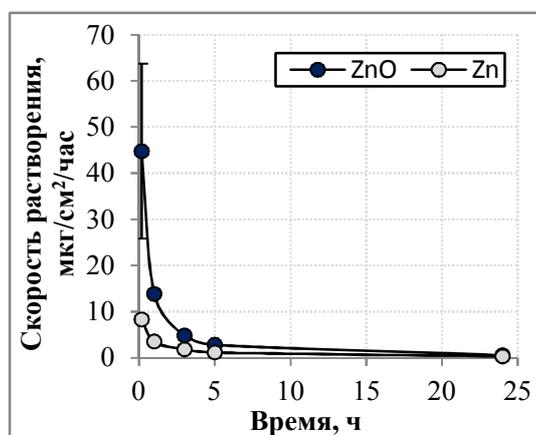


Рис. 4. Скорость растворения наночастиц Zn и ZnO в AIF

Расчет скорости растворения показал убывание ее значения экспоненциально для обоих порошков, что связано с быстрым накоплением продуктов растворения на поверхности раздела фаз и в самой дисперсной системе (рис. 4).

Растворение металлического цинка может протекать в несколько стадий, как было показано в работе [8]. Однако сравнение растворимости нанопорошков цинка и оксида цинка проведено впервые. Установлено, что растворение ZnO происходит с существенно большей скоростью в сравнении с Zn (рис. 4). Такое поведение ZnO

согласуется с литературными данными, согласно которым окись цинка легко растворяется в кислотах с образованием соответствующих солей [9].

Таким образом, в работе экспериментально продемонстрирована высокая способность к растворению наночастиц Zn и ZnO в синтетической легочной жидкости: степень растворения в 0.01 %-ной суспензии составляет 99 и 70 %, соответственно. С учетом того, что концентрация частиц в реальных условиях намного ниже, можно предположить, что скорость и степень растворения значительно увеличатся, что, несомненно, является важным аспектом при разработке модели оценки рисков респираторного воздействия. Растворимая форма тяжелых металлов облегчает миграцию ионов тяжелых металлов через легочный эпителий, а, следовательно, увеличивает их способность к аккумуляции в организме.

#### Список литературы:

1. Willi P., Chandra P.S. Synthesis and characterization of alginate coated zinc calcium phosphate nanoparticles for intestinal delivery of insulin // *Process Biochemistry*. – 2012. – Vo.47. – № 5. – P. 882-886.
2. Fan Z., Lu J.G. Zinc oxide nanostructures: synthesis and properties // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. – 2005. – Vo.5. – № 3. – P. 1561-1573.
3. Hasanzadeh M., Shadjou N., Saghatforoush L., Mehdizadeh R., Sanati S. Electrocatalytic oxidation of selected parabens on zinc hydroxide nanoparticles // *Catalysis Communications*. – 2012. – Vo.19. – P. 10-16.
4. Franklin N.M., Rogers N.J., Apte S.C., Batley G.E., Gadd G.E., Casey P.S. Comparative toxicity of nanoparticulate ZnO, bulk ZnO, and ZnCl<sub>2</sub> to a freshwater microalga (*Pseudokirchneriella subcapitata*): the importance of particle solubility // *Environmental Science & Technology*. – 2007. – Vo.41. – P. 8484-8490.
5. Cho W.S., Duffin R., Poland C.A., Duschl A., Oostingh G.J., Macnee W., Bradley M., Megson I.L., Donaldson K. Differential pro-inflammatory effects of metal oxide nanoparticles and their soluble ions in vitro and in vivo; zinc and copper nanoparticles, but not their ions, recruit eosinophils to the lungs // *Nanotoxicology*. – 2011. – Vo.6. – P. 22-32.
6. Manzo S., Rocco A., Carotenuto R., Picione F., Miglietta M., Rametta G., Francia G. Investigation of ZnO nanoparticles' ecotoxicological effects towards different soil organisms // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2010. – Vo.18. – No.5. – P. 756-763.
7. Hoet P., Geys J., Nemmar A., Nemery B. Inhalation of nanomaterials: short overview of the local and systemic effects // Chapter in Semeonova P.P. *Nanotechnology – toxicological issues and environmental safety*. – 2007. – Springer. – P. 77-90.
8. Юнда Е.Н., Годымчук А.Ю. Растворение наночастиц цинка в легочной жидкости // Сборник научных трудов IX Международной конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук», 24-27 апреля 2012, Томск, Россия. – Томск: Изд-во ТПУ. – 2012. – С.521-523.
9. Живописцев В.П., Селезнева Е.А. Аналитическая химия цинка / Под ред. А.П. Виноградова. – М: Наука, 1975. – 200 с.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МИКРОДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ СТРОИТЕЛЬНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ.

*И.Ю. Юрьев, аспирант, М.Л. Тогидний, канд. техн. наук  
Томский государственный архитектурно-строительный университет,  
634003, г. Томск, пл. Соляная, 2, тел. (3822) 650478  
E-mail: yiywork@mail.ru*

Современное производство строительных материалов и изделий невозможно представить без новых и эффективных научно-технологических решений в данной области. Поэтому производство строительных керамических изделий должно отвечать требованиям экологии, ресурсосбережения, экономики и дизайна.

Особенность современной базы керамического сырья – истощение запасов высококачественных глин, что обуславливает использование глин низкого качества, а также применение золошлаковых отходов (ЗШО) тепловых электростанций.

Использование зол давно исследуется многими учеными, получены удовлетворительные результаты [1], но применение их в производстве носит эпизодический характер в силу отсутствия мотивирующих государственных программ утилизации ЗШО.

Актуальным становится совершенствование технологии получения строительных керамических изделий, а также использование микродисперсных материалов.

Свойства материалов, состоящих из микрочастиц, существенно отличаются от свойств крупнозернистых материалов. Изменяются электронная структура, проводимость, реакционная способность, температура плавления и механические характеристики.

Целью работы было изучение возможности получения микродисперсных порошков–зол и использование их в производстве керамических изделий.

Для осуществления поставленной цели использовалась глина Верхового месторождения и зола ГРЭС-2 г. Томска.

Предварительная подготовка сырья состояла из сушки глины до воздушно-сухого состояния и помола её в барабанной шаровой мельнице. Золошлаковые отходы измельчали с использованием технологии электроимпульсного дробления [2]. Гранулометрический состав определялся методом слоевой седиментации частиц [3], данные представлены в таблице.

Таблица.

*Гранулометрический состав сырья*

Наименование	Группа дисперсности, мкм. Количество частиц в навеске, %					
	<3	3–5	5–7	7–10	10–14	>14
Глина	84,4	7,4	3,3	2,4	1,5	1
ЗШО	72,3	15,2	4,0	3,2	3,5	1,8
ЗШО после дробления	97,4	1,8	0,4	0,2	0,2	0,0

Гранулометрический состав сырья указывает на большое процентное содержание микродисперсных частиц, что способствует повышению пластичности сырьевой массы. Следовательно сырье обладает более высокой связностью, что положительно сказывается на прочностных показателях готовых керамических изделий.

Приготовление образцов керамического кирпича производили классическим методом полусухого прессования со следующими технологическими характеристиками: формовочная влажность 10 %, давление прессования 25 МПа, сушка 12 часов, температура обжига 950 °С.

Готовые лабораторные образцы были подвергнуты физико-механическим испытаниям. Определены: прочность при изгибе и сжатии, морозостойкость, водопоглощение и плотность.

Оптимальным можно считать составы с содержанием золы в шихте 50 %. При этом наблюдается увеличение прочности при сжатии на 15 %, при использовании золы в микродисперсном состоянии.

Фазовый состав образцов исследовали с помощью рентгенофазового анализа с использованием ДРОН-3.

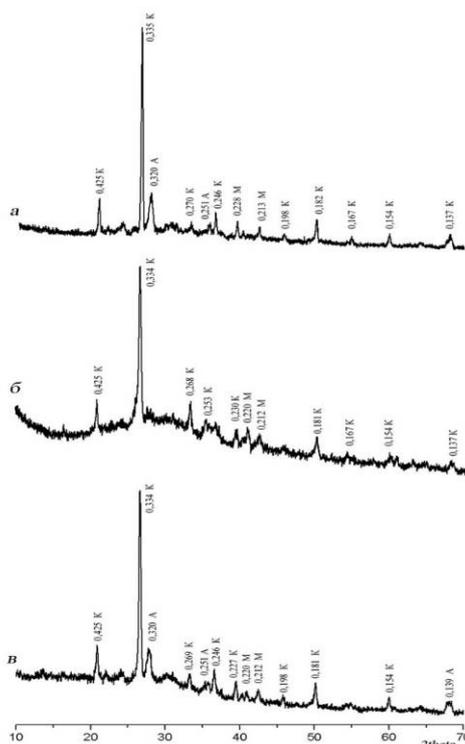


Рис. Рентгенограммы полученных образцов после обжига  
*a* – Глина 100 %, *б* – Зола 100 %, *в* – Глина/зола – 50/50 %  
 К – кварц; А – анортит; М – муллит.

Рентгенофазовым анализом установлено, что кристаллическая фаза образцов из 100 % глины после обжига, (рис. 2, *a*) представлена кварцем ( $d=0,425$ ;  $d=0,335$  нм), анортито– ( $d=0,320$ ;  $d=0,251$  нм) и муллитоподобными соединениями ( $d=0,213$ ;  $d=0,228$  нм).

Фазовый состав образцов, на основе золы (рис. 2, *б*), представлен кварцем ( $d=0,425$ ;  $d=0,334$  нм), также определены пики муллитоподобных соединений ( $d=0,212$ ;  $d=0,220$  нм). Присутствие данных минералов обеспечивает прочностные

свойства полученных керамических изделий. Представленная на рисунке (в) дифрактограмма описывает фазовый состав смеси глины с добавлением микродисперсной золы в количестве 50 %. Помимо аморфной фазы видны включения кристаллических фаз в виде кварца ( $d=0,425$ ;  $d=0,334$  нм), анортито– ( $d=0,320$ ;  $d=0,139$  нм) и муллитоподобных соединений ( $d=0,212$ ;  $d=0,220$  нм).

Исследования показали, что использование микродисперсных золошлаковых отходов позволяет получать керамические изделия с высокими физико-механическими характеристиками. Увеличивается пластичность массы, уменьшается усадка образцов.

#### Список литературы

1. Тогидний, М.Л. Стеновые керамические изделия на основе алюмосиликатных отходов / М.Л. Тогидний // Вестник ТГАСУ. – 2010. – № 4. – С. 109–116.
2. Дробление бакора электроимпульсным способом / Д.В. Шабанов, С.А. Глотов // В сб. международной конференции "Проблемы строительного материаловедения". – Томск, 1998, С. 207–208
3. Ускоренный метод определения гранулометрического состава ультрадисперсных сред седиментационным методом / Б.Б. Квеско, Н.Г. Квеско, Г.Г. Савельев, Т.А. Юрмазова // Геологическое и горное образование. Геология нефти и газа: материалы межд. научно-техн. конф. – Томск, 2001. – С. 128–130.

### ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПЛАСТИЧЕСКОГО ТЕЧЕНИЯ С УЧЕТОМ КОНЦЕНТРАЦИИ ВАКАНСИЙ

*О.В. Ющенко, к.ф.-м. н., доц., Д.С. Троцкая, аспирант  
Сумский государственный университет, 40007, Украина, г. Сумы,  
ул. Римского-Корсакова, 2, тел. +38(0542)-687-767  
E-mail: [yushchenko@phe.sumdu.edu.ua](mailto:yushchenko@phe.sumdu.edu.ua)*

При создании материалов нового поколения, а также при усовершенствовании свойств уже имеющихся особое внимание привлекают вопросы прочности и пластичности. Немаловажную роль при этом играет структура дефектов и ее влияние на деформацию материала. Как известно, в случае кристаллических твердых тел описание пластической деформации зачастую связывают с зарождением и перемещением дислокаций внутри зерен. Однако, с другой стороны, пластическое течение всегда зарождается на микроскопическом уровне, т.е. на уровне элементарных точечных дефектов различной физической природы. Поэтому достаточно актуальной на данный момент будет задача о влиянии точечных дефектов на поведение твердых тел. В данной работе мы предлагаем феноменологическую схему, в рамках которой переход от твердотельного состояния к пластическому течению представлен как процесс

самоорганизации элементарных частиц материала с учетом ансамбля вакансий и внешней нагрузки.

Обычно для твердых тел отклонения плотности  $\delta\rho$  от среднего значения  $\bar{\rho}$  задается выражением  $\delta\rho = -\bar{\rho} \operatorname{div} \mathbf{u} = -\bar{\rho} u_{ii}$ , где  $u_{ii}$  – след тензора деформации. Понимание основных закономерностей пластического течения может быть достигнуто в рамках гидродинамической теории [1,2], где введена вспомогательная переменная

$$m \equiv \frac{\delta\rho}{\bar{\rho}} + u_{ii}, \quad (1)$$

которая отвечает доле локального свободного объема. С другой стороны, параметр  $m$  для кристаллических твердых тел может интерпретироваться, как концентрация вакансий, и определяться выражением

$$m = \frac{n_0(\mathbf{r}, t) - n(\mathbf{r}, t)}{n_0(\mathbf{r}, t)}, \quad (2)$$

где  $n_0(\mathbf{r}, t)$  – плотность узлов решетки;  $n(\mathbf{r}, t)$  – количество частиц материала в единице объема. В результате параметр  $m$ , различающий твердотельное состояние и состояние пластического течения, можно выбрать в качестве параметра порядка [1-3].

Тогда, исходя из динамических уравнений для плотности и момента плотности [3]

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta\rho = -\bar{\rho} \operatorname{div} \mathbf{v}, \quad (3)$$

$$\bar{\rho} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{v} = \nabla \sigma + \eta_0 \nabla^2 \mathbf{v} \quad (4)$$

( $\mathbf{v} = \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t}$  – скорость изменения сдвигового смещения,  $\sigma$  – упругие напряжения,

возникающие в образце,  $\eta_0$  – динамическая вязкость материала,  $\nabla = \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}$ ), из

определения (1), связей  $\mathbf{v} = \lambda_0 \left( \frac{\delta F}{\delta \mathbf{u}} \right)_\rho$ ,  $\nabla \sigma = -\bar{\rho} \nabla \left( \frac{\delta F}{\delta \rho} \right)_\mathbf{u} - \left( \frac{\delta F}{\delta \mathbf{u}} \right)_\rho$ , а также

тождеств  $\left( \frac{\delta}{\delta \mathbf{u}} \right)_\rho = \left( \frac{\delta}{\delta \mathbf{u}} \right)_m - \mathbf{v} \left( \frac{\delta}{\delta m} \right)_\mathbf{u}$  и  $\left( \frac{\delta}{\delta m} \right)_\mathbf{u} = \bar{\rho} \left( \frac{\delta}{\delta \rho} \right)_\mathbf{u}$ , приходим к системе

$$\dot{m} = -\frac{m}{\tau_m} + \lambda_0 \nabla^2 \sigma + \lambda_0 A \nabla^2 m + g_m \mathbf{v} \nabla^2 \mathbf{v}, \quad (5)$$

$$\dot{\mathbf{v}} = \frac{1}{\bar{\rho}} \nabla \sigma + \frac{\eta_0}{\bar{\rho}} \nabla^2 \mathbf{v} - g_v m \sigma, \quad (6)$$

где в качестве свободной энергии системы использовано разложение Ландау для фазового перехода второго рода

$$F(m) = \frac{A}{2} m^2 + \frac{B}{4} m^4. \quad (7)$$

Первое слагаемое уравнения (5) представляет собой микроскопический канал диссипации с характерным временем релаксации  $\tau_m$ , а последнее – гидродинамический вклад  $\mathbf{v} \nabla^2 \mathbf{v}$ , учитывающий пространственные изменения скорости сдвигового смещения ( $g_m > 0$  – коэффициент пропорциональности,

$\nu = \eta_0 / \rho$  – кинематическая вязкость). В уравнении (6) также присутствует дополнительное слагаемое, учитывающее микроскопическую диссипацию за счет взаимного действия скальвающих напряжений и концентрации вакансий на изменение скорости сдвигового смещения ( $\mathcal{E}\nu$  – положительная константа связи). При этом скорость сдвигового смещения  $\nu$  играет роль поля, сопряженного параметру порядка  $m$ . Однако для самосогласованного описания происходящих процессов необходимо учитывать взаимное влияние трех степеней свободы: параметра порядка, сопряженного поля и управляющего параметра. Естественно предположить, что управляющим параметром является скальвающая компонента напряжений, задаваемая уравнением

$$\dot{\sigma} = \frac{\sigma_e - \sigma}{t_\sigma} - \mathcal{E}_\sigma \nu m \nabla^2 \nu \quad (8)$$

Здесь была учтена микроскопическая релаксация за время  $t_\sigma$  до значения  $\sigma_e$ , задаваемого внешними воздействиями, и релаксация, обусловленная перераспределением концентрации вакансий за счет пространственного изменения скорости сдвигового смещения ( $\mathcal{E}_\sigma$  – положительная константа связи).

В рамках адиабатического приближения, когда

$$\frac{\tau}{t_m} \ll 1; \quad \frac{t_\sigma}{t_m} \ll 1, \quad (6)$$

показано, что с увеличением концентрации вакансий кривизна скорости сдвигового смещения возрастает, а внутренние напряжения падают ниже уровня, фиксируемого внешним воздействием. Полученная при этом в безразмерном виде энергия образования вакансий

$$E(m) = \frac{m^2}{2} - \frac{\sigma_e}{2} \ln \left[ 1 + \frac{m^2}{\gamma^2} \right] \quad (7)$$

приобретает ненулевой минимум  $m_0 = \sqrt{\sigma_e - \gamma^2}$ , характерный для состояния пластического течения, при условии, что внешние напряжения  $\sigma_e$  превышают критический уровень  $\gamma^2$ , определяемый параметрами среды ( $\gamma^2 = \eta_0^2 / (\rho G t_m \lambda_0 A)$ ).

Кроме того, в стационарном случае пространственное распределение концентрации вакансий имеет спадающий вид

$$m = \frac{m_0}{2} \left[ 1 - \tanh \frac{x - x_\omega}{\lambda} \right], \quad (8)$$

в то время как скальвающая компонента напряжений

$$\sigma(x) = \frac{4\gamma^2 \sigma_e}{4\gamma^2 + m_0^2 \left[ 1 - \tanh \frac{x + x_\omega}{\lambda} \right]^2}$$

монотонно возрастает ( $\lambda$  – характерный масштаб, значение которого расходится при достижении упругими напряжениями  $\sigma_e$  критического значения  $\gamma^2$ , константа интегрирования  $x_\omega \approx \lambda$  определяет ширину пограничной области).

Проведенное рассмотрение показывает, что использование системы уравнений (5),(6),(8) позволяет учесть влияние точечных дефектов (вакансий) на самосогласованную картину перехода из твердотельного состояния в состояние пластического течения под действием внешних нагрузок. При этом роль параметра порядка, характеризующего состояние материала, играет концентрация вакансий

для кристаллических тел или доля свободного локального объема для аморфных тел.

### Список литературы

1. P.D. Fleming, C. Cohen. Phys. Rev. B 13, 500 (1976).
2. C. Cohen, P.D. Fleming, J.H. Gibbs. Phys. Rev. B 13, 866 (1976).
3. A. Onuki. Phys.Rev. E 83, 041504 (2011).

## BIOMATERIALS: APPLICATION OF METALS IN MEDICINE

*F.R. Zaripova*

*Scientific Supervisor: A. Yu. Eroshenko, Associate Professor*

*Linguistic Advisor: T. G. Petrashova, Associate Professor*

*Tomsk Polytechnic University, 634050, Lenin str. 30 Tomsk, Russia*

E-mail: gone-in-the-night@mail.ru

### Introduction

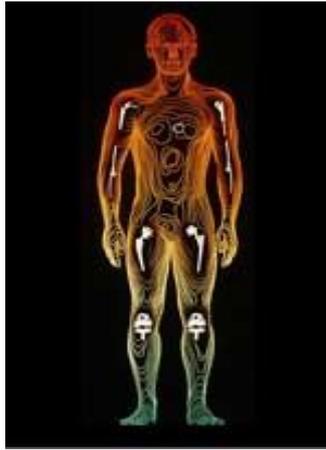
Metals in the body may sound like bad news, but they can actually be incredibly useful. If you have metal in your body it doesn't mean you have been crunching on some iron-ore from your nearest mine-site. Your body actually contains lots of different types of metals, for example iron, necessary in order to work properly. We receive many of these metals from our regular food.

These metals enable your body to function properly. Iron is important as it is found in haemoglobin, the molecule that transports oxygen in your blood. Calcium adds strength to bone and movement to muscle. Cobalt helps your brain function normally. Some people take dietary supplements to make sure their body has enough of the right metals. Metals are also used in medicine to help save lives. Some diabetes treatments, as well as anti-viral, arthritis and cancer drugs contain metal elements. Many drugs containing metal are still being tested in laboratories, while others are currently available on the market.

### Biomaterials

Biomaterials - are natural or man-made materials including whole or part of a living structure or bio-medical device, able to replace the natural functions of the human anatomy.

Figure 1. demonstrates the parts of the human body, which can be replaced by biomaterials. Biomaterials are contributing to improve the quality of human life. Figure 2. shows a computer model of the location of the hip joint.



The image 1 – Replaceable parts in the human body [3].



The image 2 – Hip joint [3].

The image 2 below demonstrates one example: hip joint replacement. Determination of the position of the shaft of a hip joint prosthesis in the femur at a planning station of the operating robot. Corresponding to this planning, the milling of the cavitation for the shaft is done during the operation (so that one will have a tailored fit).

Endovascular stents provide structural support vessel following angioplasty and other major medical procedures. After an angioplasty procedure, vessels can experience restenosis furthermore vessels return to their original preoperative diameter. In as many



The image 3 – Endovascular stent inside the vessel [3].

as 10% of the procedures, the vessels may even collapse immediately. To prevent the vessels from shrinking, endovascular prosthesis or stents are used. Stents are tubular structures consisting of a spring, wire mesh or slotted tubes that are deployed inside the vessel. Depending on the design and intended use (coronary/ peripheral), they can range in diameter from several millimeters to many times that size. The image 3, you are inside a vessel, seeing the stent in service [3].

The list of titanium benefits is long. Currently, the use of titanium is spread in various industries, including the automotive, aerospace and architectural areas. Owing to high strength, low specific weight, non-toxic, corrosion resistance, and the ability to join the human bone, titanium is becoming one of the main materials used in medicine figure 4. Osseointegration is a unique process splice bone-to-implant. Titanium is one of the only metals that allows for this integration. Manufacture of surgical instruments, orthopedic rods, pins and plates, dentures, all these can contribute to the list of advantages of titanium use.

Non-ferromagnetic properties of titanium allows patients with titanium implants safely undergo the process of magnetic resonance imaging (MRI).



Fig. 4 – Advantages of titanium [2].



Fig. 5 – Hip replacement with titanium implant [2].

Service life of titanium implants in the human body can last more than 20 years. Dental implants can serve more.

Natural titanium properties make it a perfect alloy to be used within the body for a long time [2].

### **Zirconium Dioxide as a Biomaterial**

Zirconium is a lustrous, gray–white, strong transition metal that resembles titanium. Zirconium is used as an alloying agent due to its high resistance to corrosion. It is never found as a native metal; it is obtained mainly from the mineral zircon, which can be purified by chlorine [6].

In recent years, high strength ceramics have become attractive as new materials for dental implants. They are considered to be inert in the body and exhibit minimal ion release compared to metallic implants. Zirconium dioxide is more suitable for dental implants due to its higher fracture resilience and higher flexural strength [5].

The advantages of zirconium implants:

Firstly, there are no allergic reactions known about zirconium ceramics.

Secondly, they are bioinert. In contrast to titanium which has free electrons, zirconium dioxide has proven to be totally bioinert. This means that zirconium does not form oxides, interact with fluoride or deplete calcium in the way that titanium does. Testing before and after zirconium dental implant placement using several urine, blood and lymphocyte transformation tests indicates that they are well tolerated by the body.

Thirdly, the lack of free electrons also means that zirconium is galvanically and electrically neutral.

Fourthly, there is no temperature conductivity. Zirconium is also a very poor conductor of temperature. It does not transmit heat or cold from the mouth to the surrounding bone.

Finally, zirconium implants contribute to the process of osseointegration [1].

### **Nanosilver**

Before 1940, silver was widely used as a powerful means of killing dangerous bacteria, but dropped out of favour with the discovery of antibiotics. Now, scientists are rediscovering its potent effects and colloidal silver – a liquid suspension of silver particles, sometimes called nanosilver – is being incorporated into everything from sticking plasters and burns dressings to treatments for stomach ulcer. Nanosilver also used as a preventative measure against eye infection in newborns.

Researchers tested furniture and equipment made by the BioCote company, which incorporates silver at the manufacturing stage. Their results showed that the cells with

equipment whose surface contains silver - furniture, curtains, bins, tiles, door handles and light switches, contain up to 95.8% less bacteria in the environment than other cameras.

Dr Tariq Khan, director of the Royal London homoeopathic hospital's Marigold Clinic, helped to develop a product called Carnation Silversocks in conjunction with experts from Great Ormond Street children's hospital. Initially, the socks, made with silver coated strands of cotton, were developed for patients with epidermolysis bullosa, a condition that causes the skin to blister at the slightest touch. Now on general sale, the socks have been shown to have other benefits, such as absorbing odour, moreover silver has the highest thermal conductivity of any metal, will keep feet warm in winter and cool in summer.

Some water filters incorporate a special silver treatment to inhibit the growth of bacteria [4].

### **Conclusion**

The paper discusses the examples of biocompatible metals to be used in medicine.

Titanium is a high strength metal with a low specific weight, it is flexible and ductile, corrosion-resistant, and biocompatible. These advantages make titanium an undisputed leader among the other materials used in medicine, medical technology and industry.

Zirconia ceramic is a high technology product, which is ideal for dental implants. It is 3 times stronger than titanium. It has an optimum elasticity and resistance to crack for decades. Also zirconia ceramics has the same properties as the titanium in the healing process in bone.

Silver is widely used in the treatment of severe skin diseases such as epidermolysis bullosa, in the aqua-filter, as well as in hospitals for antibacterial processing etc.

### **References**

1. Dr. Alison Adams. Zirconium dental implants. August 2012. World Wide Web <<http://www.thenaturalrecoveryplan.com/articles/Zirconium-Dental-Implants.htm>>. Accessed November 2012.
2. Craig Schank . Titanium: The medical metal of choice. July 2012. World Wide Web <<http://www.supraalloys.com/medical-titanium.php>>. Accessed November 2012.
3. Professor Patrick Pizzo. Exploring materials engineering. 07 December 2012. World Wide Web <<http://www.engr.sjsu.edu/WofMatE/Biomaterials.htm>>. Accessed November 2012.
4. Peta bee the guardian. Health & wellbeing. 26 August 2008. World Wide Web <<http://www.guardian.co.uk/lifeandstyle/2008/aug/26/healthandwellbeing.health>>. Accessed November 2012.
5. Rita Depprich, Holger Zipprich, Michelle Ommerborn, Eduardo Mahn, Lydia Lammers, Jörg Handschel, Christian Naujoks, Hans-Peter Wiesmann, Norbert R Kübler<sup>1</sup> and Ulrich Meyer. Osseointegration of zirconia implants. 06 November 2008. World Wide Web <<http://www.head-face-med.com/content/4/1/25>>. Accessed November 2012.
6. Zirconium basic uses and informations. 01 July 2009. World Wide Web <<http://www.articlesbase.com/organizational-articles/zirconium-basic-uses-and-informations-1005994.html>>. Accessed November 2012.

## **ЭФФЕКТ ПАМЯТИ ФОРМЫ В СОСТАРЕННЫХ ПОД НАГРУЗКОЙ МОНОКРИСТАЛЛАХ $\text{Co}_{35}\text{Ni}_{35}\text{Al}_{30}$ , ОРИЕНТИРОВАННЫХ [011]- НАПРАВЛЕНИЯ**

*А. С. Канафьева, студентка, Е. Ю. Панченко к.ф.-м.н., доцент  
Национальный исследовательский Томский государственный университет  
634051 г. Томск Ленина 36  
E-mail: snowflake\_nutik@mail.ru*

В результате интенсивного развития современных инновационных технологий возникает потребность в разработке новых функциональных материалов и способов расширения и улучшения их свойств. В настоящее время, большой практический интерес представляют ферромагнитные сплавы с термоупругими мартенситными превращениями (МП), такие как Ni-Mn-Ga, Fe-Ni-Co-Ti, Fe-Pt, Fe-Pd, Co-Ni-Al, Co-Ni-Ga, Ni-Fe-Ga, которые способны испытывать значительные обратимые деформации под действием механических напряжений, температуры, внешнего магнитного поля и преобразовывать сигнал в форме тепловых, механических и магнитных полей в механическую работу [1]. Сплавы системы Co-Ni-Al с термоупругими B2-L1<sub>0</sub> МП могут рассматриваться как перспективные ферромагнитные материалы с эффектом памяти формы (ЭПФ). Данные сплавы имеют высокую коррозионную стойкость, низкий удельный вес, высокую температуру плавления, демонстрируют односторонний и магнитный ЭПФ, высокотемпературную (СЭ) при  $T > 373 \text{ K}$  [1-4]. Односторонний ЭПФ заключается в способности сплава при нагреве выше  $A_f$  (температура конца обратного МП при нагреве) возвращать, приобретенную ранее в мартенситном состоянии, деформацию и, соответственно, восстанавливать первоначальную форму. За счет специальной термомеханической обработки, например, старения под нагрузкой и/или термоциклирования под нагрузкой через интервал МП, можно создать необходимые условия для наблюдения двойного эффекта памяти формы (ДЭПФ), который заключается в способности сплава без внешних нагрузок, испытывать самопроизвольную деформацию при охлаждении до  $T < M_f$  (температура конца прямого МП) и обратное восстановление исходной формы при нагреве до  $T > A_f$ . Материал, обладающий не только односторонним, но и двойным ЭПФ, может найти широкое практическое применение в качестве актюаторов, сенсоров, демпфирующих устройств, термодопусков, зажимов, позиционирующих и биомедицинских устройств и приспособлений. К настоящему времени двойной ЭПФ в сплавах CoNiAl не наблюдали. Ранее установлено [2,4], что старение при 673 К, 0,5 ч. монокристаллов  $\text{Co}_{35}\text{Ni}_{35}\text{Al}_{30}$  (ат. %) в свободном состоянии и под сжимающей нагрузкой вдоль [011]-направления приводит к образованию нанокомпозитов за счет выделения дисперсных частиц  $\alpha$ -Co с ГЦК-решеткой,  $\epsilon$ -Co с ГПУ решеткой и  $\text{Ni}_2\text{Al}$  размером до 20 нм, не испытывающих B2-L1<sub>0</sub> (МП). В таких нанокомпозитах развитие обратимых термоупругих МП контролируется размером частиц, межчастичным расстоянием, характером сопряжения на границах частица-матрица и наличием дальнедействующих полей напряжений, образующихся за счет ориентированного расположения дисперсных частиц под нагрузкой [2,4,5].

Поэтому цель работы заключается в исследовании термоупругих B2-L1<sub>0</sub> МП при охлаждении/нагреве под действием внешних сжимающих постоянных

напряжений и выяснении возможности наблюдения ДЭПФ в [011]-монокристаллах, состаренных при 673 К, 0.5 ч. в свободном состоянии и под сжимающей нагрузкой 100 МПа.

Монокристаллы  $\text{Co}_{35}\text{Ni}_{35}\text{Al}_{30}$  были выращены по методу Бриджмена в атмосфере инертного газа. Образцы для испытаний на сжатие имели форму параллелепипеда размером  $3 \times 3 \times 6$  мм<sup>3</sup>. Подробно методика эксперимента изложена в [4].

На рисунке 1 представлены кривые  $\varepsilon(T)$  для [011]-монокристаллов в закаленном и состаренных состояниях, полученные при охлаждении/нагреве под действием постоянных сжимающих напряжений  $\sigma_{\text{вн}}$ . Внешние напряжения  $\sigma_{\text{вн}}$ , приложенные к образцу, изменяли от минимальных 3 МПа, с помощью которых можно фиксировать изменение размера образца, до 100 МПа. Известно, что при охлаждении/нагреве без нагрузки имеет место образование самоаккомодирующей структуры, при этом не происходит изменение размеров и формы образца. Как мы и наблюдаем в закаленных и состаренных без нагрузки [011]-монокристаллах при охлаждении/нагреве в условиях минимальных внешних напряжений  $\sigma_{\text{вн}} = 3$  МПа (рис.1 а, б). Значит, закаленные и состаренные без нагрузки [011]-монокристаллы не обладают ДЭПФ. При охлаждении в условиях более высоких внешних напряжениях  $\sigma_{\text{вн}} \geq \sigma_{cr}$ , превосходящих значения критических напряжений для переориентации и раздвойникового кристаллов  $L1_0$ -мартенсита, в этих [011]-кристаллах при  $T = M_s'$  происходит рост благоприятно ориентированного варианта мартенсита по отношению к внешнему напряжению с максимальным фактором Шмида, что сопровождается изменением длины образца. При температуре  $M_f'$  превращение заканчивается. При нагреве выше температуры  $A_s'$ , накопленная в процессе превращения, деформация возвращается. Этот процесс заканчивается в точке  $A_f'$ , и свидетельствует о реализации одностороннего ЭПФ. Температуры  $M_s'$ ,  $M_f'$ ,  $A_s'$ ,  $A_f'$  МП, которые протекают при охлаждении/нагреве под действием постоянной нагрузки, возрастают с ростом внешних приложенных напряжений в соответствии с уравнением Клапейрона – Клаузиуса [5]:

$$d\sigma_{0,1}(T)/dT = -\Delta H/(\varepsilon_0 \cdot T_0) \quad (1)$$

где  $\varepsilon_0$  – деформация превращения,  $\Delta H$  – изменение энтальпии при МП,  $T_0$  – температура равновесия фаз. Величина ЭПФ (величина обратимой деформации после нагрева выше  $A_f'$ ) увеличивается в циклах охлаждение/нагрев с ростом внешних напряжений за счет увеличения доли ориентированного мартенсита, образующегося при охлаждении под действием большей нагрузки. Максимальные значения ЭПФ в [011]-монокристаллах составляют  $\varepsilon_{\text{ЭПФ}} = -3,6(\pm 0,3)\%$  ( $\sigma_{\text{вн}} = 50$  МПа) в закаленном состоянии (рис.1 а,) и  $\varepsilon_{\text{ЭПФ}} = -3,1(\pm 0,3)\%$  ( $\sigma_{\text{вн}} = 50$  МПа) в состаренных в свободном состоянии (рис. 1, б).

В состаренных под сжимающей нагрузкой 673 К \* 0,5 ч [011]-монокристаллах  $\text{Co}_{35}\text{Ni}_{35}\text{Al}_{30}$  при минимальных внешних напряжениях  $\sigma_{\text{вн}} = 3$  МПа наблюдается изменение размеров образца с величиной обратимой деформации  $\sim - (2,1 \pm 0,5)\%$ , что свидетельствует о реализации ДЭПФ. Известно, что при охлаждении вырастают преимущественные варианты мартенсита, что и приводит к изменению размера образца. Направления  $\langle 111 \rangle_{B2}$  и  $\langle 112 \rangle_{B2}$  вдоль которых вытянуты дисперсные частицы  $\varepsilon\text{-Co}$  и  $\text{Ni}_2\text{Al}$ , расположены несимметрично относительно  $[011]_{B2}$  направления. Поэтому приложение нагрузки вдоль  $[011]_{B2}$  при старении монокристаллов будет оказывать влияние на отбор кристаллографических

вариантов дисперсных частиц. При ориентированном расположении частиц в состаренных под нагрузкой [011]-кристаллах возникают дальнедействующие поля напряжений  $\Delta\sigma_G$  за счет суммирования локальных полей напряжений от частиц одного кристаллографического варианта, имеющих параметры кристаллической решетки отличные от матрицы.

Экспериментально установлено, что при одном и том же уровне внешних приложенных напряжений в состаренных под нагрузкой кристаллах температура начала МП  $M_s$  сдвигается в сторону более высоких температур по сравнению с монокристаллами, состаренными в свободном состоянии. Величина сдвига составляет  $\Delta M_s = (47 \pm 3)$  К при  $\sigma_{внш} = 50$  МПа и  $\Delta M_s = (35 \pm 3)$  К при  $\sigma_{внш} = 100$  МПа (рис.1 б, в). Полученные результаты хорошо согласуются с данными  $\Delta M_s \sim 40$  К, полученными исходя из кривых  $\sigma_{0,1}(T)$  [4]. Теоретические оценки с использованием соотношения (1) и экспериментальных данных показывают, что такое увеличение температур  $\Delta M_s \sim 40$  К может быть вызвано наличие внутренних полей напряжений  $\Delta\sigma_g = 60$  МПа [4] в состаренных под нагрузкой при 673 К \* 0,5 ч под сжимающей нагрузкой [011]-монокристаллов, способствующих появлению двойного ЭПФ.

Подводя итоги, можно сделать вывод, что старение под сжимающей нагрузкой 100 МПа при 673К в течении 0,5 ч создает в монокристаллах  $Co_{35}Ni_{35}Al_{30}$ , ориентированных вдоль [011]-направления, необходимые условия для наблюдения двойного эффекта памяти формы за счет формирования в них дальнедействующих полей напряжений при ориентированном расположении дисперсных частиц размером до 20 нм, что расширяет возможности применения данных кристаллов.

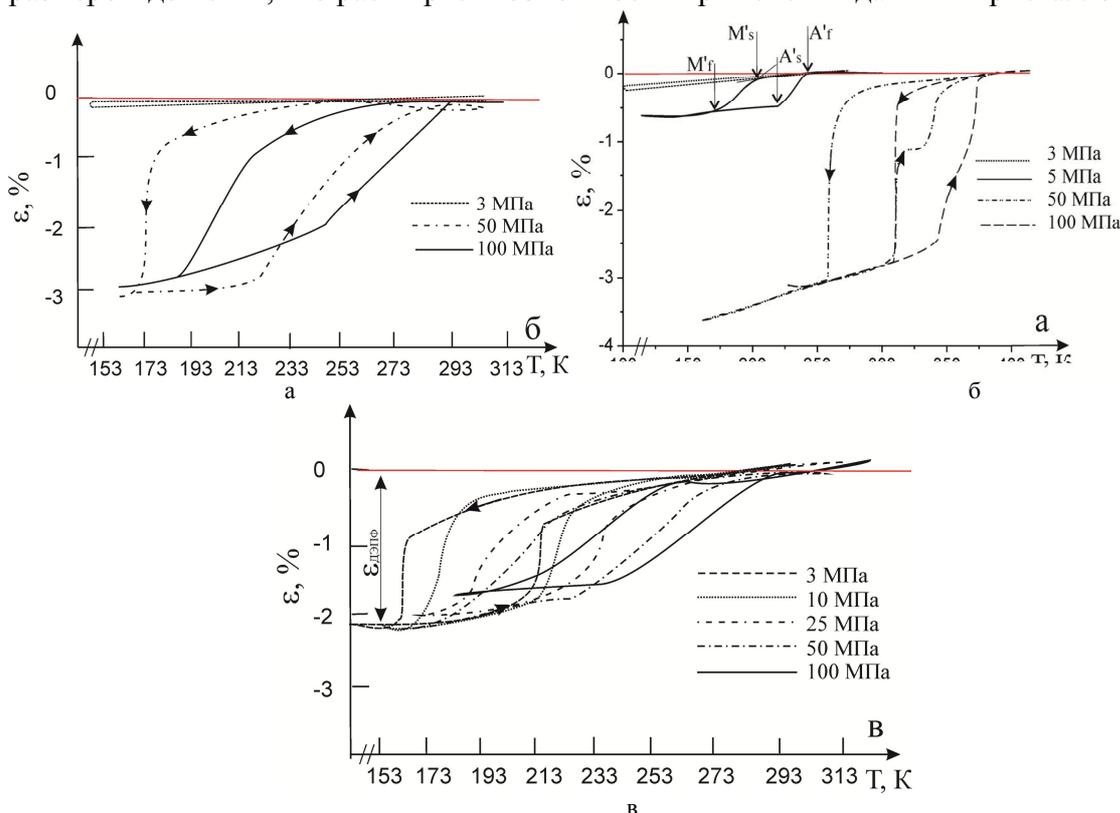


Рисунок 1 – Кривые  $\epsilon(T)$ , полученные при охлаждении/нагреве под действием постоянных сжимающих напряжений для [011]-монокристаллов  $Co_{35}Ni_{35}Al_{30}$ : а – в закаленном состоянии, б – в состаренном при 673 К \* 0,5 ч без нагрузки, в – в состаренном при 673 К \* 0,5 ч под сжимающей нагрузкой состояниях.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ, 12-08-00573-а, ФЦП, госконтракт № 16.740.11.0462.

### Список литературы

1. Васильев А.Н. Бучельников В.Д., Такаги Т., Ховайло В.В., Эстрин Э.И. Ферромагнетики с памятью формы // Успехи физических наук. 2003. Т.173. №6. С. 577 – 608.
2. Панченко Е.Ю., Чумляков Ю.И., Maier Н., Кириллов В. А., Канафьева А.С. Особенности развития термоупругих мартенситных превращений в состаренных монокристаллах ферромагнитного сплава CoNiAl // Известие вузов. Физика. – 2011. – №6. С.96-102
3. Hamilton R.F., Sehitoglu H., Efstathiou C., Maier H.J., Chumlyakov Y. Pseudoelasticity in Co-Ni-Al single and polycrystals// Acta Materialia. – 2006.– V.54. – P.587-599.
4. Е. Ю. Панченко, Ю. И. Чумляков, Н. Maier., А. С. Канафьева, В. А. Кириллов. Влияние старения в свободном состоянии под нагрузкой на функциональные свойства [011]-монокристаллов  $Co_{35}Ni_{35}Al_{30}$  // Известие вузов. Физика. – 2012. Т.55. №10. С.19 –27.
5. Ооцука К., Симидзу К., Судзуки Ю., Сэкигуты Ю., Тадаки Ц., Хомма Т., Миядзаки С., Сплавы с эффектом памяти формы Металлургия. 1990. – 222с.

### РЕСТАВРАЦИЯ МЕДИ И ЕЕ СПЛАВОВ ПОЛИМЕРНЫМ ГЕЛЬ-ЭЛЕКТРОЛИТОМ

*Е.Т. Ким, студент гр. 4БМ22, Е.В. Абдульменова, студентка группы 4Б13  
Томский политехнический университет,  
634050, г.Томск, пр.Ленина,30, тел. 8(952)-882-26-97  
E-mail: [etk1@tpu.ru](mailto:etk1@tpu.ru)*

Древние монеты, статуэтки из медных сплавов, поступают в реставрационную мастерскую сильно корродированные и почти всегда полностью минерализованными. Под действием воды и солей металл разрушается в почве с образованием зеленых карбонатов и хлоридов, оксидов одно- и двухвалентной меди.

Реставрационные работы необходимо проводить с большой осторожностью, правильно выбирать реактивы и методы очистки от коррозии. Способ очистки, подходящий для одних предметов, может оказаться непригодным для других и привести к уничтожению отдельных фрагментов, серьезным повреждениям, искажениям внешнего вида. При проведении очистки желательна добиваться сохранения «благородной патины» – своеобразного аттестата древности предметов. Приступая к очистке, следует, прежде всего, выяснить: металл из которого сделан предмет, в какой мере он сохранился (наличие внутренних, внешних повреждений), какими слоями покрыт. Изучение химического состава продуктов коррозии, загрязнений имеет большое значение в области сохранения культурных и исторических памятников.

Изучению фазового состава патины и элементного состава сплавов исторических находок посвящено в настоящее время большое количество работ. Так авторами [1] были изучены круглые бронзовые монеты У Чжу, выпущенные как первые эффективные деньги династии Хань в Китае. Для исследования группой Хе были выбраны две монеты У Чжу из 30 монетной коллекции. Данная группа получила следующие результаты: монеты были изготовлены из бронзы материала Cu-Sn-Pb-Sb сплава с содержанием меди 84,8–85,4, олова 3,3–6,1, свинца 4.7–6.4 и сурьмы 2,6–2.9 масс. %, соответственно. Корродированная поверхность состояла из двух слоев: внутреннего слоя шириной 20–25 мкм, примыкающего к подложке монеты, и внешнего, шириной 25 – 35 мкм.

В рассмотренной работе было показано, что высокое содержание хлорид ионов измеряется на границе внутреннего коррозионного слоя и основой монеты, что количество хлора в поперечном сечении монеты резко возрастает от внешнего слоя к внутреннему, и что толщина патины колеблется от 40 мкм до 55 мкм в зависимости от положения монеты. Некоторые трещины на поверхности монеты превратились в очаги коррозии. Пatina рассмотренных монет в основном состояла из  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ,  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$  и  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ . Вода и ионы хлора рассматриваются как два наиболее мощных коррозионных фактора, для монет У Чжу, так как согласно анализу корродированная поверхность монеты обогащена ионами хлора.

В работе [2] были изучены продукты коррозии бронзы в местах приближенных к морю. Для исследования, в лаборатории было сделано 7 образцов из бронзы, при использовании основных методов римской металлургии. Химический состав образцов отличался содержанием меди и олова, а так же присутствием свинца и цинка. Исследователями были подготовлены по паре образцов разного состава: один образец оставлен для сравнения, а второй захоронен на год в месте археологических раскопок в Тарросе. Было определено, что коричневая патина больше соответствует химическому составу сплава, чем зеленая. В процессе коррозии поверхностный окисленный слой обогащается оловом и соответственно обедняется медью. Зеленая патина обогащена оловом в большей степени, чем коричневая. Зеленоватая патина образцов, содержащих цинк, более обогащена оловом, чем такая же патина образцов тройного сплава (без цинка). Содержание олова для коричневой патины держится почти постоянным для всех измерений, а в зеленоватой подвержено колебаниям.

В атмосфере богатой хлором, бронза активно подвергается коррозии, что приводит к образованию хлорида меди, который превращается в основную соль – минерал атакамит. Как установлено авторами [3], эта реакция является автокаталитической и слой, образованный продуктами коррозии, является пористым и порошкообразным, что приводит к воздействию деполяризаторов коррозии на нижние слои. Изучение коррозии бронзы производилось в водной среде NaCl. Продукты коррозии бронзового сплава ТМ 23 (Cu 72%, Pb 15%, Zn 8% and Sn 5%) были изучены в камере с разбрызгивающейся солью в течение 120 и 1000 часов.

Основные продукты, полученные от ускоренной коррозии освинцованной бронзы ТМ 23 в шкафу соляного пара, были оксиды и основные соли Cu и Pb, такие как  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$ ,  $\text{Pb}_4\text{Cu}_4\text{Cl}_8(\text{OH})_8$  and  $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Образование этих соединений может быть связано с кинетическим контролем реакции коррозии, так как содержание меди и свинца в сплаве 72% и 15% соответственно. В случае термодинамического контроля на поверхности образуются более стабильные

окисленные фазы металлов, такие как  $\text{CuCl}_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ . Эти фазы можно обнаружить после выдержки образцов в камере 1000 часов.

Таким образом, патина образцов рассмотренных в работах [1–3] в основном состояла из оксидов и основных солей меди и свинца. Наиболее опасными и губительными для меди являются ионы хлора, благодаря которым поверхностные патины имеют очень пористую структуру.

Для очистки, защиты и восстановления корродированных слоев меди и сплавов на ее основе применяют различные методики и подходы. Мы предлагаем использовать для решения задач реставрации полимерные гели на основе акрилатсодержащих полимеров, органических растворителей и солей металлов[4]. Данные материалы получают из доступного и недорогого сырья с использованием простых технологий синтеза. Из гелей легко формируются пластичные пленки, которые за счет наличия растворителя и функциональных групп обладают хорошей адгезией к металлу.

Использование акрилатсодержащих полимерных гелей при обработке поверхностей металлов и сплавов имеет ряд преимуществ: за счет пластичности пленок появляется возможность очистки объектов любой формы и размера; органический растворитель, входящий в состав матрицы, не является активным деполяризатором при коррозии; пленку можно использовать многократно, контролируя процесс очистки; гели являются ионными проводниками, что позволяет применять наложение электрического поля для увеличения эффективности процесса очистки.

На рис. 1 (а – в) представлены РЭМ-изображения медной пластины после грубой шлифовки, искусственной коррозии и очистки полимерным гелем. На третьем изображении видно, что полимерный гель «стравливает» медь и ее окисленные формы, и поверхность становится менее дефектной. При этом полимерный гель окрашивается в голубой цвет, свидетельствующий об образовании комплексных соединений ионов меди с функциональными группами полимера.

Полимерные гели являются ионопроводящими средами, что дает возможность проводить очистку и восстановление поверхности металлов с применением электролиза. В этом случае полимерный гель используется как фоновый электролит, а обрабатываемый металл в качестве электрода. Создание гальванического элемента в системе гель – металл возможно и без применения внешнего электрического поля. В рассматриваемой работе использовали для восстановления модифицированный метод Роземберга, заменив желеобразную массу на полимерный гель, поверх которого поместили алюминиевую фольгу. Весь процесс проходил без использования влажной камеры.

На рис. 3, г показано применение методики Роземберга с полимерным гелем-электролитом. Видно, что такой способ обработки позволяет эффективно очистить и восстановить поверхность меди. Полимерная пленка при этом практически не окрашивается в голубой цвет, что свидетельствует о преимущественно восстановительном процессе. Данный процесс происходил преимущественно в глубине дефектов, причем этот процесс выражен гораздо сильнее, чем в жидких электролитах.

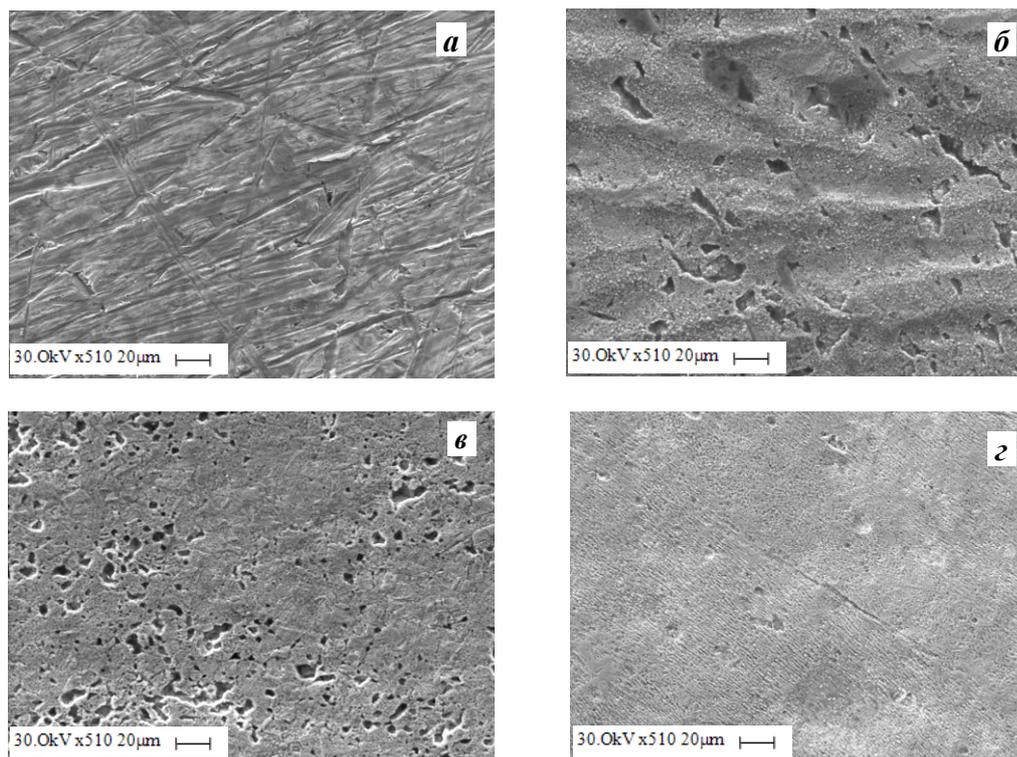


Рис. 1. РЭМ–изображения поверхности меди после шлифовки (а), после искусственной коррозии в солевом растворе (б), после очистки полимерным гелем (в), после применения методики Роземберга с полимерным гель-электролитом (г).

Рассмотренная методика восстановления поверхности медьсодержащих металлов является перспективной для разработки и применения.

#### Список литературы

1. Ling He, Junyan Liang, Xiang Zhao, Baolian Jiang. Corrosion behavior and morphological features of archeological bronze coins from ancient China. // *Microchemical Journal*. - 2011. – №99. – P.203–212.
2. Maria Francesca Alberghina, Rosita Barraco, etc. Integrated analytical methodologies for the study of corrosion processes in archaeological bronzes. // *Spectrochimica Acta*. - Part B. – 2011. - №66. – P.129–137.
3. Joaõ Cura D’Ars de Figueiredo Junior, Vanessa de Freitas Cunha Lins, Vito Modesto De Bellis. Surface characterization of a corroded bronze-leaded alloy in a salt spray cabinet. // *Applied Surface Science*. – 2007. – №253. – P.7104–7107
4. Лямина Г. В., Камчатная О. В., Акимова О. Л. И др. Полимерный гель-электролит, как среда для очистки, восстановления и травления поверхностей металлов. // *Бутлеровские сообщения*. – 2011. – Т.24. – №2. – С.51 – 57.

## RADIO-FREQUENCY MAGNETRON CALCIUM-PHOSPHATE COATINGS AS A MATERIAL FOR MEDICAL APPLICATION

*A.A. Ivanova PhD student, E.V. Ostapenko, student of group 0GM21  
Tomsk Polytechnic University, 634050, Tomsk, Lenin Avenue, 30  
E-Mail: iiienechka@mail.ru*

### **Introduction**

The problem of replacing lost human limbs has worried people for a long time. The prostheses were invented in ancient times. Over time this has undergone many changes, but the general purpose remains the same – to enable people to move independently and live a normal life.

But only in recent years medicine has reached such heights that allowed the use of medical bioimplants that can be directly implanted in to human tissue.

The range of materials used in medicine is very broad and includes materials of natural and synthetic origin, such as metals, ceramics, synthetic and natural polymers, composites etc. Materials intended for contact with the environment of a living organism and used for the manufacture of medical products and devices were called "biomaterials". Despite the significant progress made in biotechnology to date, such materials are still rare, and substances that are fully compatible with the living organism are not created yet.

One of the basic requirements for medical supplies, is that must be biocompatible with the living organism. These are materials which, when implanted in the body and remaining there for a long time, do not cause negative reactions to them.

### **Calcium-phosphate materials**

Bone typically consists by weight of 25% water, 15% organic materials and 60% mineral phases. The mineral phase consists primarily of calcium and phosphate ions, with traces of magnesium, carbonate, hydroxyl, chloride, fluoride, and citrate ions. Hence, calcium phosphates occur naturally in the body, but they occur also in nature as mineral rocks, and certain compounds can be synthesized in the laboratory. Within the past 20–30 years interest has been intensified in the use of calcium phosphates as biomaterials, but only certain compounds are useful for implantation in the body, since both their solubility and speed of hydrolysis increase with decreasing the calcium-to-phosphorus ratio. Scientists stated that those compounds with a Ca/P ratio of less than 1:1 are not suitable for biological implantation. The main crystalline component of the mineral phase of bone is a calcium-deficient carbonate hydroxyapatite, and various methods have been investigated to produce synthetic hydroxyapatite. The commercial routes are based on aqueous precipitation or conversion from other calcium compounds [1].

Aqueous precipitation is most often performed in one of two ways: a reaction between a calcium salt and an alkaline phosphate, or a reaction between calcium hydroxide or calcium carbonate and phosphoric acid. Other ways include solid-state processing, hydrolysis, hydrothermal synthesis. The way and conditions under which synthetic HA is produced will greatly influence its physical and chemical characteristics.

Factors that affect the rate of resorption of the implant include physical factors such as the physical features of the material (e.g., surface area, crystallite size), chemical factors such as atomic and ionic substitutions in the lattice, and biological factors such as the types of cells surrounding the implant and location, age, species, sex, and hormone levels [2].

Hydroxyapatite (HA) –  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  – is a typical example out of the family of calcium-phosphate materials (Fig. 1), which is widely used as a precursor material for synthesis of the coatings for medical applications. It possesses a high biocompatibility due to the fact that it is an inorganic substance of bone matrix with a stoichiometric ratio of calcium to phosphorus  $\text{Ca/P}=1.67$  [2,3].

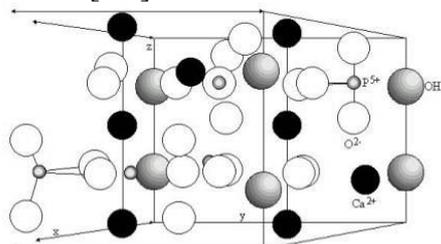


Fig. 1. Crystal lattice of hydroxyapatite [3]

At present there is a wide range of methods which we can use for fabricating coatings for medical application: plasma spraying, crystallization from solution, laser evaporation method and radio-frequency magnetron sputtering (RFMS).

#### Radio-frequency magnetron sputtering

And one of better from these methods is RFMS, because this method allows us to prepare coatings with different properties which depend on the variation of deposition control parameters used in the study (discharge power, chamber pressure, working gases: argon, oxygen and their mixture and some others) for the optimization of the deposition process. One important advantage of this method is high adhesion strength of produced coatings.

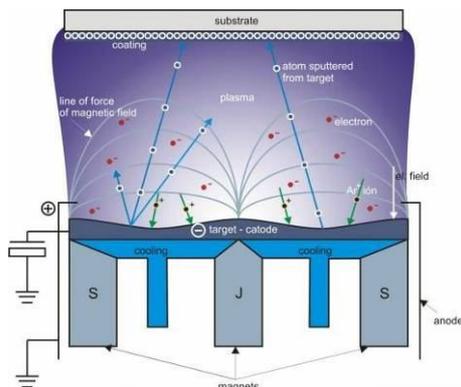


Fig. 2. Scheme of RFMS

Radio-frequency magnetron sputtering (rf-magnetron sputtering) to deposit calcium phosphate coatings on metals was introduced at the end of the 20th century. It was reported that bone marrow cells reproduced faster on such a calcium-phosphate coating than on an uncovered implant surface. The response of different bone-specific cell lines to such sputter coated surfaces was also favorable, e.g. for osteoblast-like cells, osteoblast precursor cells and rat bone marrow cells [4].

The principle of RFMS is following: a certain amount of argon gas is fed in continuously into the chamber. The permanent magnets create a magnetic field through the target. When high voltage is applied to the target, the argon gas becomes ionized and a plasma forms along the magnetic field. Argon ions bombard the target surface. The ejected target atoms fly toward the substrate in different angles. There, they condense on the surface and deposit a thin layer [5].

### Conclusions

In this report the most popular biomaterials for the creation of implants were considered, specifically material from the group of calcium phosphate - hydroxyapatite. Also in the report examples most frequently used of coatings of calcium phosphate were given, their popularity was explained.

Also the technology of RF magnetron sputtering was considered, namely the formation of coatings during the use of this method, and the popularity and advantages of this method. It was found that the method of RF magnetron sputtering is the most suitable and promising for the development of coatings of hydroxyapatite, as it provides the widest range of advantages for the deposition of biocompatible coatings on implants in comparison with other methods.

### References

1. K.L. Choy / Chemical vapour deposition of coatings // Progress in Materials Science 48 (2003) 57–170;
2. Pichugin, V.F., Surmenev, R.A., Shesterikov, E.V., Ryabtseva, M.A., Eshenko, E.V., Tverdokhlebov, S.I., Prymak, O., Epple, M., The preparation of calcium phosphate coatings on titanium and nickel-titanium by rf-magnetron sputtered deposition: composition, structure and micromechanical properties. Surface & Coatings Technology 2008. 202(16): pp. 3913-3920;
3. Epple M. Biomaterials and biomineralization. – T:Veter, 2007. p. 71-89;
4. Ratner, B.; Hoffman, A.; Schoen, F.; Lemons, J., Biomaterials Science; An Introduction to Materials in Medicine, Academic Press, 2004, – p. 452;
5. Jennifer H. Shepherd, David V. Shepherd, Serena M. Best. Substituted hydroxyapatites for bone repair. Journal of Materials Science: Materials in Medicine. Volume 23, Issue 10, October 2012, pp. 2335-2347.

## МИКРОСТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПЛЕНОК СО, ФОРМИРУЕМЫХ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ

*Хайруллин Р.Р.<sup>1,2</sup>, Доровских С. И. <sup>3</sup>*

<sup>1</sup> *Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30*

<sup>2</sup> *ФГБУН Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, 634021, Россия, Томск*

<sup>3</sup> *ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, 630090, Россия, Новосибирск  
E-mail: hairullin@list.ru*

### Введение

В настоящее время исследование тонких ферромагнитных пленок является перспективным ввиду возможности создания высокочувствительных магнитных датчиков, способных обнаруживать слабые магнитные поля движущихся объектов. Магнитные датчики могут применяться в качестве чувствительных элементов в системах технических средств охраны, в неконтактных взрывательных устройствах, в обнаружителях металла, в регистраторах (счётчиках, обнаружителях) железнодорожного подвижного состава и автомобильного транспорта, в оценке

магнитной массы объекта. При этом для практического применения пленок ферромагнитных металлов требуется сохранение их магнитных свойств при уменьшении размеров зерен до нескольких нанометров.

Среди многообразия различных методов получения тонких металлических пленок особое место занимает метод химического осаждения из газовой фазы (МOCVD). Данный метод позволяет получать тонкие пленки с различной морфологией поверхности и структурой (варьировать размер и форму зерен, дефектность, текстуру, а также фазовый и элементный состав пленок в процессе их роста), эффективно управлять толщиной пленок и изменять ее в широком интервале, осаждать пленки на подложки различной природы. Для получения магнитных пленок с требуемыми характеристиками необходимо знать зависимость структуры пленок от параметров их осаждения. Целью данной работы является исследование влияния температуры испарителя, давления в камере, а также температуры подложки на структуру, электрические и магнитные свойства тонких пленок Co.

### **Материалы и методика эксперимента**

В работе исследовали тонкие пленки Co, нанесенные методом МOCVD на подложки Si (100). В качестве прекурсора использовали дииминат кобальта  $\text{Co}(\text{N}^{\prime}\text{acN}^{\prime}\text{ac})_2$ . Длительность осаждения всех исследованных образцов составляла 2 часа, в качестве газа-носителя использовали Ar (скорость подачи 1л/ч), а в качестве газа-реагента -  $\text{H}_2$  (скорость подачи 2-4 л/ч). Температура подложки варьировалась в пределах  $(310-420)^{\circ}\text{C}$ , температура испарителя изменялась от 120 до  $140^{\circ}\text{C}$ .

Морфологию поверхности металлических пленок исследовали с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) Solver HV. Толщину пленок определяли с использованием микроинтерферометра МИИ-4 и оптического профилометра NewView 6200. Магнитные характеристики пленок определяли с помощью вибромагнитометра ВМ-23К. Измерение электрического сопротивления пленок выполняли четырехзондовым методом. Все исследования проводили при комнатной температуре.

### **Результаты эксперимента**

#### **1 Влияние условий осаждения на структуру и толщину пленок Co**

Проведенные исследования показали, что пленки Co, полученные методом химического осаждения из паров металлоорганических соединений, характеризуется однородной толщиной и мелкозернистым рельефом. Причем, температура подложки не оказывает существенного влияние на средний размер зерна. Так, при увеличении температуры подложки от 310 до  $350^{\circ}\text{C}$  средний размер зерна пленки Co изменяется от 63 до 68 нм (рис.1, а, б). Наряду со слабым ростом зерна при данном увеличении температуры подложки наблюдается снижение толщины пленок Co от 107 до 87 нм. При увеличении температуры подложки до  $420^{\circ}\text{C}$  пленка Co вообще теряет сплошность и приобретает островковую структуру (рис. 1, в)

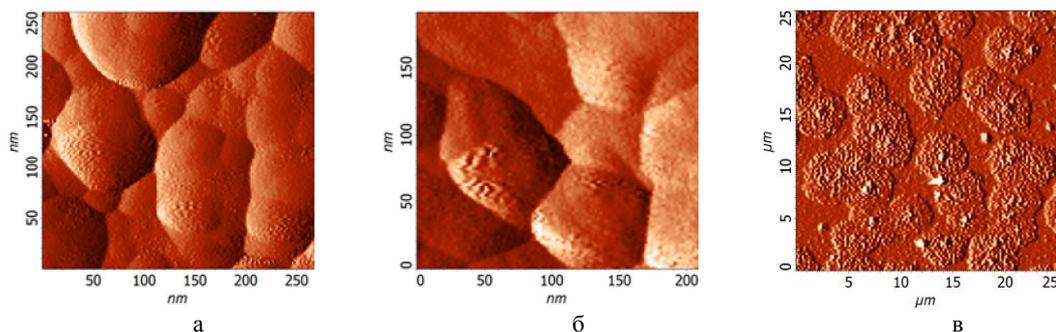


Рис. 1. Морфология поверхности пленок Co, нанесенных на подложку Si при атмосферном давлении и температуре подложки 310 (а) и 350 (б) и 420<sup>0</sup>С (в)

Более значительным образом на средний размер зерна и толщину пленок влияет давление в камере осаждения. Так, при атмосферном давлении размер зерна пленок Co, осажденных при температуре подложки 400<sup>0</sup>С, составляет 60 нм (рис. 2, а). Создание вакуума в камере приводит к росту размера зерна до 90 нм (рис. 2, б). Повышенное разрежение в камере осаждения также обуславливает увеличение толщины пленок Co от 20 до 70 нм.

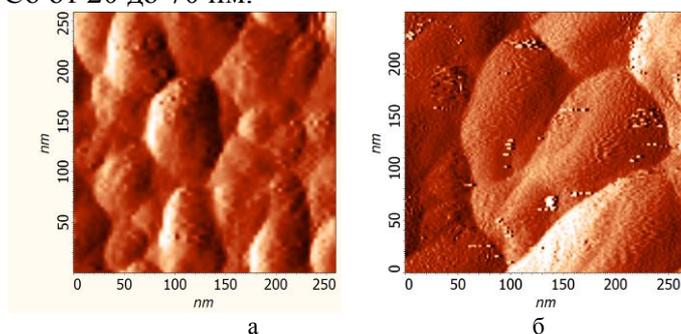


Рис. 2. Морфология поверхности пленок Co, нанесенных на подложку Si при температуре подложки 400<sup>0</sup>С и давлении в камере осаждения 1 атмосфера(а) и 10 Торг (б)

Влияние температуры испарителя на размер зерна пленок Co носит экстремальный характер. С увеличением температуры испарителя от 120 до 135<sup>0</sup>С наблюдается заметный рост размера зерна пленок Co от 54 нм до 330 нм (рис. 3, а, б). Однако при дальнейшем повышении температуры испарителя до 140<sup>0</sup>С размер зерна пленок резко уменьшается до 123 нм (рис. 3, в).

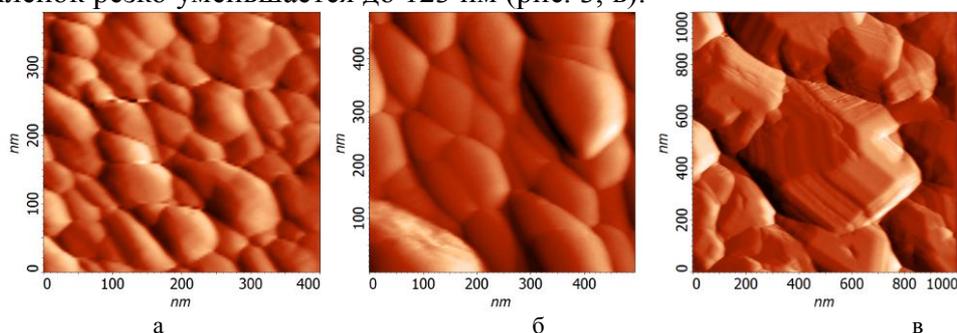


Рис. 3. Морфология поверхности пленок Co, нанесенных на подложку Si при атмосферном давлении и при температуре испарителя 120 (а), 135 (б) и 140<sup>0</sup>С (в)

Зависимость толщины пленок Co от температуры испарителя носит прямо пропорциональный характер: с повышением температуры испарителя от 120 до 140<sup>0</sup>С толщина пленок Co увеличивается от 100 до 250 нм.

2 Влияние параметров осаждения на магнитные и электрические свойства пленок Co

Сравнение петель гистерезиса пленок Co, измеренных в направлении оси легкого намагничивания, показало, что с увеличением температуры испарителя от 120 до 140<sup>0</sup>С существенно изменяются магнитные характеристики металлических пленок: коэрцитивная сила снижается от 7600 до 3500 А/м, намагниченность насыщения возрастает от 250 до 1100 ему/см<sup>3</sup> и остаточная намагниченность увеличивается от 160 до 1000 ему/см<sup>3</sup>(рис.4, а, б).

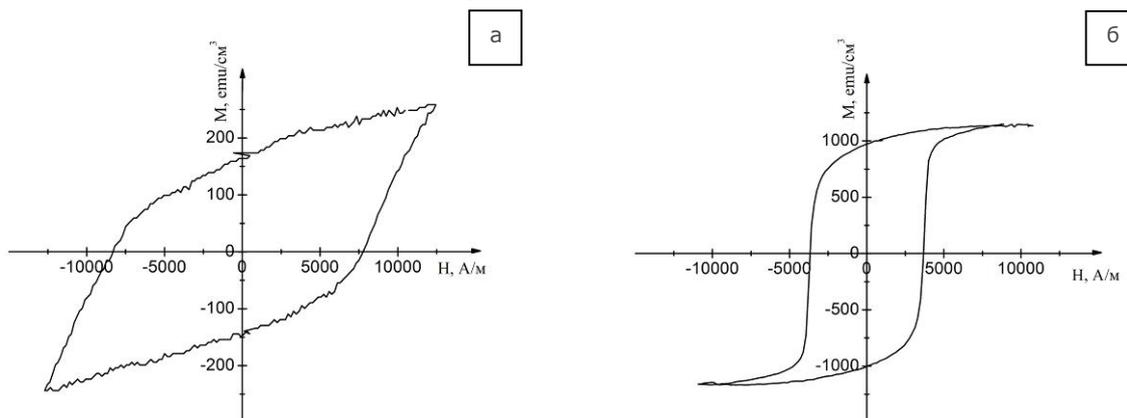


Рис. 4. Петли гистерезиса пленок Co, нанесенных на подложку Si при атмосферном давлении и при температуре испарителя 120 (а) и 140<sup>0</sup>С (б)

Изменение магнитных и электрических характеристик пленок Co, главным образом, определяется изменением размера зерна данных пленок. Так, с увеличением размера зерна от 54 до 330 нм удельное электрическое сопротивление и коэрцитивная сила пленок Co уменьшаются, а намагниченность насыщения возрастает (рис. 5)

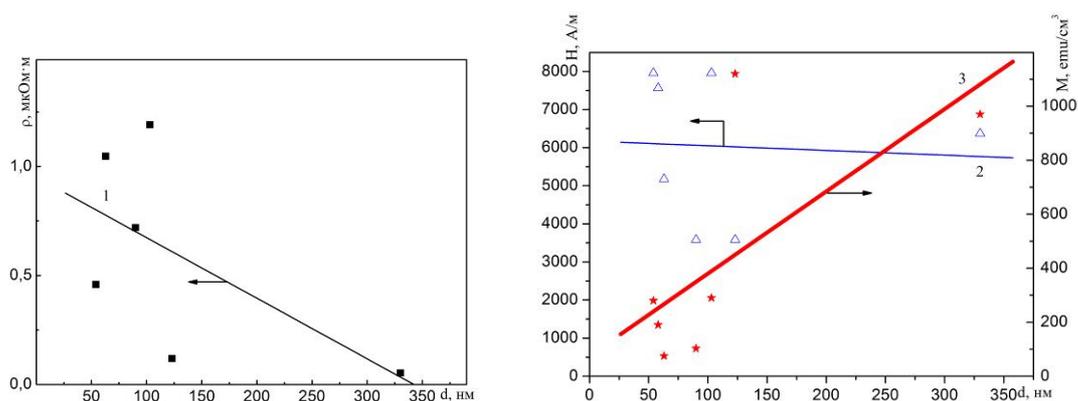


Рис. 5. Зависимости удельного электросопротивления ρ (1), коэрцитивной силы H (2) и намагниченности насыщения M пленок Co (3) от размера зерна d

### Обсуждение результатов

Хорошо известно, что увеличение температуры подложки приводит к возрастанию поверхностной подвижности адсорбированных атомов, а, следовательно, к увеличению размера зерна растущих пленок. В диапазоне температур 310 - 350<sup>0</sup>С энергия теплового движения атомов Со, осаждаемых на подложку, практически не увеличивается, что и обуславливает близкие значения размеров зерен. В то же время, более существенное повышение температуры подложки (до 420<sup>0</sup>С) приводит к возникновению процессов десорбции атомов Со с подложки Si, имеющих избыток энергии. Данное обстоятельство способствует уменьшению толщины пленок Со вплоть до потери их сплошности.

Более эффективно управлять размером зерна и толщиной пленок Со в процессе их химического осаждения из паров металлоорганических соединений можно путем варьирования давления в камере. Так, при понижении давления от атмосферного до 10 Торр уменьшается вероятность соударений атомов Со с молекулами остаточных газов, а, следовательно, не происходит рассеяния исходного потока напыляемого вещества. Вместе с тем, исключается химическое взаимодействие напыляемого вещества с молекулами воздуха. В результате увеличивается скорость осаждения пленки и увеличивается ее толщина. Кроме того, увеличение длины свободного пробега атомов Со при понижении уровня вакуума обуславливает рост среднего размера зерна в исследуемых пленках.

При увеличении температуры испарителя одновременно повышаются концентрация соединения  $Co(N'acN'ac)_2$  в газовой фазе и энергия каждой молекулы прекурсора. В результате все больше атомов Со выпадает на подложку, и эти атомы имеют все большую энергию. Влияние этих двух факторов на размер зерна в растущей пленке прямо противоположно. С одной стороны, высокая концентрация прекурсора приводит к увеличению скорости осаждения. Данное обстоятельство способствует тому, что рост зерен Со сдерживается поступающими на подложку новыми атомами, в результате вырастает число центров кристаллизации. Последнее обуславливает уменьшение размера зерна. С другой стороны, повышение энергии частиц Со приводит к увеличению их диффузионной подвижности, что способствует росту размера зерна. Таким образом, при повышении температуры испарителя от 120 до 135<sup>0</sup>С, когда влияние диффузионной подвижности является преобладающим, наблюдается рост среднего размера зерна. Однако при температуре испарителя, равной 140<sup>0</sup>С, диффузионная подвижность уже не играет существенной роли, так как наблюдается слишком высокая скорость осаждения. В результате зерно резко уменьшается.

В отличие от размера зерна, толщина пленок Со непрерывно увеличивается с ростом температуры испарителя от 120 до 140<sup>0</sup>С вследствие повышения скорости осаждения атомов Со.

Известно, что границы зерен, как и любые другие дефекты структуры (вакансии, атомы в междоузлии, дислокации, и др. ) оказывают существенное влияние на величину удельного электросопротивления. Чем меньше размер зерна, а, следовательно, больше протяженность границ зерен, тем больше величина  $\rho$ , что и наблюдается в наших экспериментах.

Изменение структуры пленок также порождает изменение их магнитных свойств. Так, с ростом размера зерна уменьшается площадь межзёренных границ. В результате пленки Со легче перематничиваются: магнитные домены вращаются и ориентируются по направлению внешнего магнитного поля, встречая на своем пути

меньше препятствий. Как следствие, снижается коэрцитивная сила исследуемых металлических пленок. В свою очередь, с ростом размера зерна имеет место уменьшение доли дефектной структуры границ зерен, а, следовательно, увеличение магнитного момента пленок Co.

#### **Заключение**

В результате проведенных исследований убедительно показано, что варьирование температуры подложки, давления в камере и температуры испарителя в процессе MOCVD-осаждения позволяет в широких пределах изменять структуру и толщину пленок Co. Выбор оптимального сочетания параметров осаждения позволяет получать металлические пленки кобальта с требуемыми магнитными и электрическими свойствами.

---

---

## **СЕКЦИЯ 3**

---

---

# **ОПТИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ**

---

---

## СТРУКТУРНАЯ СХЕМА НЕЛИНЕЙНОГО ДЕМОДУЛЯТОРА СИСТЕМ ОПТИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

*К. А. Батенков, к. т. н.*  
*Академия ФСО России,*  
*302034, г. Орёл, Россия, г. Орёл, ул. Приборостроительная, д. 35*  
E-mail: [pustur@yandex.ru](mailto:pustur@yandex.ru)

Одним из направлений развития современных оптических технологий является применение электромагнитных волн оптического диапазона как физической основы для передачи информации. При этом главным преимуществом подобных систем связи оказываются значительно меньшие энергетические потери в среде передачи по сравнению с другими диапазонами. Данная работа посвящена исследованию и формализации части устройств связи оптического диапазона, а именно модулятора. Причем главной целью проведенных исследований являлась попытка представления в общем случае нелинейного модулятора в виде реализуемой на современной электронно-вычислительной базе структурной схемы.

Так, оператор модуляции целесообразно рассматривать не как множество сумм произведений координат входных сигналов  $x_k$ ,  $k = \overline{1, N}$  на базисные функции модуляции  $\varphi_{k_1, \dots, k_i}(t, \mathbf{r})$ ,  $i = \overline{1, N_a}$ ,  $k_j = \overline{1, N}$ ,  $j = \overline{1, i}$ ,  $k_j < k_{j'}$  |  $j < j'$ ,  $j' = \overline{1, i}$ , а как всего одну сумму произведений вектора различных упорядоченных произведений координат входных сигналов и вектор-функции упорядоченных базисных функций. Первоначально следует рассмотреть случай линейной модуляции ( $i = 1$ ), для которого в операторе модуляции сохраняется всего лишь одна сумма, достаточно просто представляемая в матричном виде:

$$\sum_{k_1=1}^N x_{k_1} \varphi_{k_1}(t, \mathbf{r}) = \mathbf{x}_1^T \Phi_1(t, \mathbf{r}), \quad (1)$$

где  $\mathbf{x}_1 = \mathbf{x}$  – вектор сигнала на входе дискретного канала связи (на входе модулятора) размерности  $N$ ;

$\Phi_1(t, \mathbf{r}) = [\varphi_1(t, \mathbf{r}), \varphi_2(t, \mathbf{r}), \dots, \varphi_N(t, \mathbf{r})]^T$  – вектор базисных функций модуляции первого порядка.

Операция модуляции исключительно второго порядка ( $i = 2$ ) целесообразно представить в форме рекуррентного соотношения:

$$\sum_{k_1=1}^N x_{k_1} \sum_{k_2=k_1}^N x_{k_2} \varphi_{k_1, k_2}(t, \mathbf{r}) = \sum_{k_1=1}^N x_{k_1} \mathbf{x}_{1, k_1}^T \Phi_{2, k_1}(t, \mathbf{r}) = \mathbf{x}_2^T \Phi_2(t, \mathbf{r}), \quad (2)$$

где  $\mathbf{x}_{1, k} = (x_k, x_{k+1}, \dots, x_N)^T$ ,  $k = \overline{1, N}$ , – усеченный вектор сигнала на входе модулятора размерности  $N-k+1$  (очевидно, что  $\mathbf{x}_1 = \mathbf{x}_{1,1} = \mathbf{x}$ , а  $\mathbf{x}_{1, N} = x_N$ );

$\mathbf{x}_2 = (x_1 \mathbf{x}_{1,1}^T, x_2 \mathbf{x}_{1,2}^T, \dots, x_N \mathbf{x}_{1,N}^T)^T$  – вектор произведений второго порядка сигнала на входе модулятора размерности  $C_{N+1}^2$ ;

$\Phi_{2, k}(t, \mathbf{r}) = [\varphi_{k, k}(t, \mathbf{r}), \varphi_{k, k+1}(t, \mathbf{r}), \dots, \varphi_{k, N}(t, \mathbf{r})]^T$  – усеченный вектор базисных функций модуляции второго порядка (очевидно, что  $\Phi_{2, N}(t, \mathbf{r}) = \varphi_{N, N}(t, \mathbf{r})$ );

$\Phi_2(t, \mathbf{r}) = [\Phi_{2,1}^T(t, \mathbf{r}), \Phi_{2,2}^T(t, \mathbf{r}), \dots, \Phi_{2,N}^T(t, \mathbf{r})]^T$  – вектор базисных функций модуляции второго порядка.

Операция модуляции исключительно третьего порядка ( $i = 3$ ) также представима в форме рекуррентного соотношения:

$$\begin{aligned} \sum_{k_1=1}^N \sum_{k_2=k_1}^N \sum_{k_3=k_2}^N \left\{ \prod_{j=1}^3 x_{k_j} \right\} \Phi_{k_1, k_2, k_3}(t, \mathbf{r}) = \\ = \sum_{k_1=1}^N x_{k_1} \sum_{k_2=k_1}^N x_{k_2} \mathbf{x}_{1, k_2}^T \Phi_{3, k_1, k_2}(t, \mathbf{r}) = \sum_{k_1=1}^N x_{k_1} \mathbf{x}_{2, k_1}^T \Phi_{3, k_1}(t, \mathbf{r}) = \mathbf{x}_3^T \Phi_3(t, \mathbf{r}), \end{aligned} \quad (3)$$

где  $\mathbf{x}_{2, k} = (x_k \mathbf{x}_{1, k}^T, x_{k+1} \mathbf{x}_{1, k+1}^T, \dots, x_N \mathbf{x}_{1, N}^T)^T$ ,  $k = \overline{1, N}$ , – усеченный вектор произведений второго порядка сигнала на входе модулятора;

$\mathbf{x}_3 = (x_1 \mathbf{x}_{2, 1}^T, x_2 \mathbf{x}_{2, 2}^T, \dots, x_N \mathbf{x}_{2, N}^T)^T$  – вектор произведений третьего порядка сигнала на входе модулятора размерности  $C_{N+2}^3$ ;

$\Phi_{3, k_1, k_2}(t, \mathbf{r}) = [\Phi_{k_1, k_2, k_2}(t, \mathbf{r}), \Phi_{k_1, k_2, k_2+1}(t, \mathbf{r}), \dots, \Phi_{k_1, k_2, N}(t, \mathbf{r})]^T$  – усеченный по третьему индексу вектор базисных функций модуляции третьего порядка;

$\Phi_{3, k_1}(t, \mathbf{r}) = [\Phi_{3, k_1, k_1}^T(t, \mathbf{r}), \Phi_{3, k_1, k_1+1}^T(t, \mathbf{r}), \dots, \Phi_{3, k_1, N}^T(t, \mathbf{r})]^T$  – усеченный по второму индексу вектор базисных функций модуляции третьего порядка;

$\Phi_3(t, \mathbf{r}) = [\Phi_{3,1}^T(t, \mathbf{r}), \Phi_{3,2}^T(t, \mathbf{r}), \dots, \Phi_{3,N}^T(t, \mathbf{r})]^T$  – вектор базисных функций модуляции третьего порядка.

Далее по индукции операция модуляции исключительно  $i$ -го порядка имеет рекуррентный вид:

$$\sum_{k_1=1}^N \sum_{k_2=k_1}^N \dots \sum_{k_i=k_{i-1}}^N \left\{ \prod_{j=1}^i x_{k_j} \right\} \Phi_{k_1, \dots, k_i}(t, \mathbf{r}) = \mathbf{x}_i^T \Phi_i(t, \mathbf{r}), \quad i = \overline{1, N_a}, \quad (4)$$

где  $\mathbf{x}_i = (x_1 \mathbf{x}_{i-1, 1}^T, x_2 \mathbf{x}_{i-1, 2}^T, \dots, x_N \mathbf{x}_{i-1, N}^T)^T$  – вектор произведений  $i$ -го порядка входных сигналов, каждый элемент которого является произведением упорядоченных по возрастанию координат входного сигнала;

$\Phi_i(t, \mathbf{r}) = [\Phi_{i,1}^T(t, \mathbf{r}), \Phi_{i,2}^T(t, \mathbf{r}), \dots, \Phi_{i,N}^T(t, \mathbf{r})]^T$  – вектор базисных функций модуляции  $i$ -го порядка.

Таким образом, оператор нелинейной модуляции порядка  $N_a$  представим в виде суммы операций модуляции меньших порядков (1)–(4):

$$x(t, \mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_a} \mathbf{x}_i^T \Phi_i(t, \mathbf{r}). \quad (5)$$

Следовательно структурную схему модулятора целесообразно представить в виде блоков, каждый из которых выполняет исключительно операции модуляции некоторого порядка. Между же блоками модуляции следует разместить устройства коммутации, формирующие вектора произведений соответствующего порядка сигнала на входе модулятора. В результате структурная схема имеет вид, изображенный на рисунке 1.

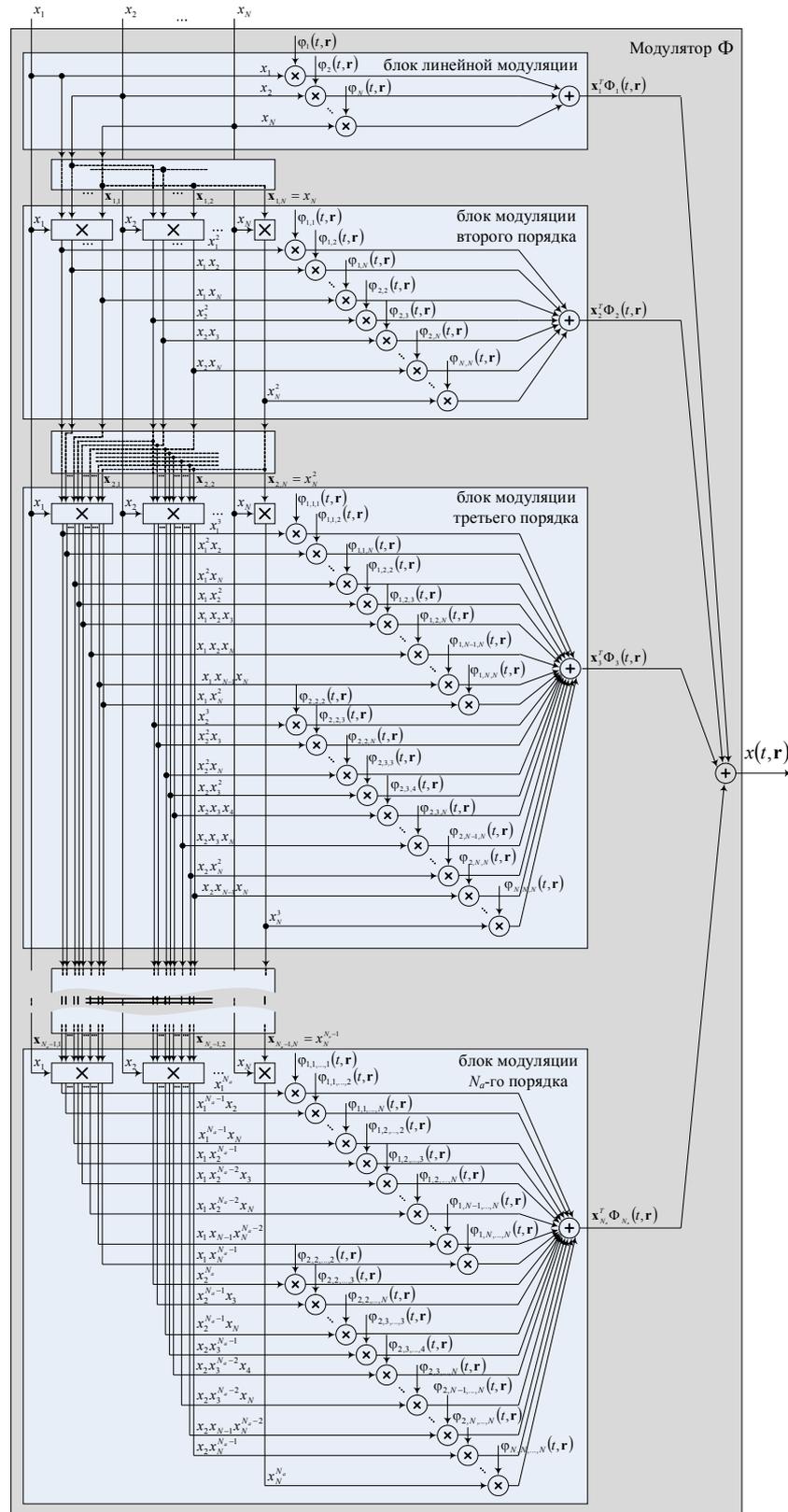


Рисунок 1 – Структурная схема нелинейного модулятора

## ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗМЕРНОГО ЭФФЕКТА В СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ ВОЛЬФРАМАТА ЦИНКА

*Валиев Д.Т. аспирант*

*Томский политехнический университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30*

*тел.(3822)-420-567*

*E-mail: dtdamir@sibmail.com*

В последние годы значительно вырос интерес к кристаллам с оксианионной структурой. Это обусловлено тем, что такие материалы находят широкое применение в качестве нелинейных оптических сред, детекторов ионизирующего излучения [1,2]. Люминофоры на основе вольфраматов цинка, имеют некоторые преимущества перед другими известными сцинтилляционными материалами, такие как: высокая химическая стабильность, высокий средний показатель преломления, высокой коэффициент поглощения рентгеновских лучей, высокий световой выход, короткое время затухания и низкое послесвечение люминесценции. Используя систему «нанокристаллический сцинтиллятор  $ZnWO_4$ - полимерная матрица», можно создавать качественно новые гибкие сцинтилляторы (нанокристаллы вольфрамата цинка в полимерной матрице), обладающие необходимыми функциональными характеристиками [3, 4].

В данной работе были исследованы спектрально-кинетические характеристики, нано-, микро-, монокристаллов вольфрамата цинка в силиконовой кремнийорганической матрице. Образцы были получены в Институте сцинтилляционных материалов Национальной Академии наук Украины (г. Харьков). Образцы представляли собой внедренные в кремний – органическую полимерную матрицу макрокристалл  $ZnWO_4$ , (образец №1), раздробленные кристаллы с размером  $\leq 250$  мкм (образец №2), наноструктурные кристаллы в виде стержней длиной 50-100 нм и диаметром 5-7 нм полученные методом гидротермального синтеза (образец №3).

Целью работы является установление закономерностей влияния размера частиц внедренных в полимерную матрицу на люминесцентные свойства  $ZnWO_4$ .

Возбуждение свечения осуществлялось сильноточным электронным пучком с длительностью импульса на полувысоте  $\sim 10$  нс и средней энергией электронов 250 кэВ. Образцы находились в вакууме при остаточном давлении  $10^{-4}$  Па. Детально методика импульсной катодолуминесцентной спектроскопии с наносекундным временным разрешением описана в [5]. Оптические неоднородности, имеющиеся в полимерной матрице при введении в нее частиц  $ZnWO_4$ , фотографировались с помощью микровизора проходящего света  $\mu Vizo-10$  со встроенной цифровой видеокамерой и жидкокристаллическим VGA монитором (рис. 1а, б). Морфология нанокристаллов в образце №3 (фото рис. 1в) определялась методом просвечивающей электронной микроскопии с помощью микроскопа ЭМ-125 (СЕЛМИ, Украина). Ускоряющее напряжение электронов составляло 125 кВ, съемка производилась в светлопольном режиме, изображение регистрировалось ПЗС матрицей.

В макрокристалле  $ZnWO_4$  при  $T=300$  К (рис.1а) при возбуждении потоком электронов в спектре люминесценции проявляется полоса с максимум свечения ( $\lambda_{max}=460$  нм). Через 5 мкс после окончания импульса возбуждения интенсивность свечения заметно снижается. В форме спектра и положении максимума свечения

измеренного через 10 мкс после окончания возбуждения качественных изменений не наблюдается. Спад интенсивности происходит равномерно по спектру.

В спектрах ИКЛ измеренных в различные моменты времени после окончания импульса возбуждения для образца № 2 (размер зерен 250 мкм) присутствует полоса с  $\lambda_{\text{max}} = 485$  нм. Спектр свечения вольфрамата цинка (образец №2) (рис. 1б) измеренный через 100 нс после окончания импульса возбуждения слабоструктурированный, максимум интенсивности приходится на  $\lambda=490$  нм. Спектры, измеренные через 5 и 10 мкс после импульса возбуждения в целом подобны спектрам, измеренным для монокристалла.

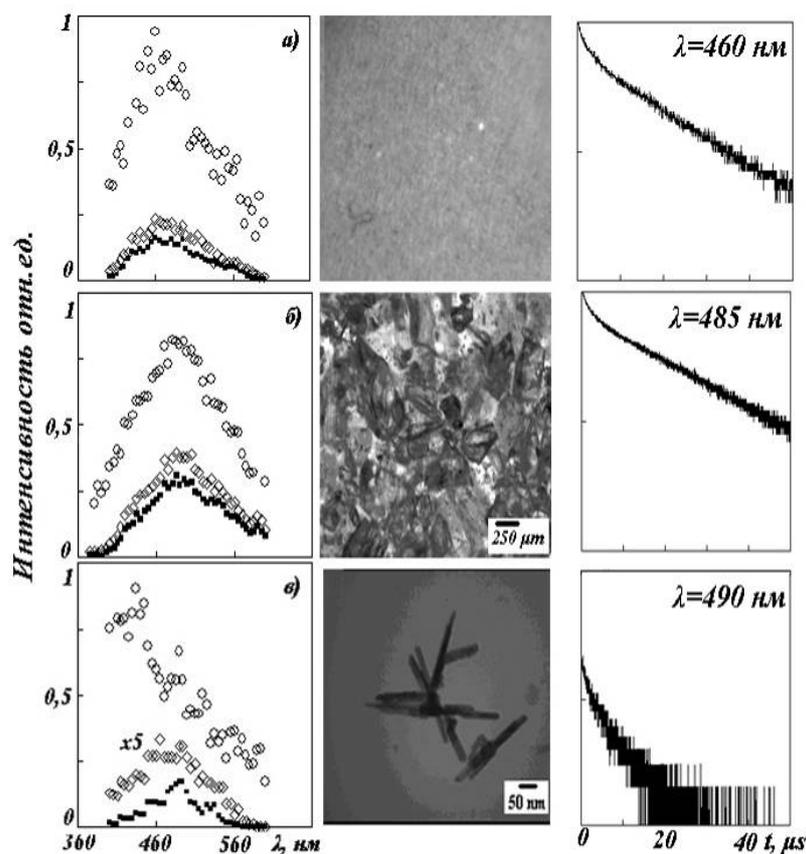


Рис. 1 Спектры ИКЛ измеренные через:

○ – 100 нс, ◇ – 5 мкс; ■ – 10 мкс после окончания импульса возбуждения; а)  $\text{ZnWO}_4$ , (образец №1), б) раздробленные кристаллы с размером  $\leq 250$  мкм (образец №3), в) наноструктурный кристалл в виде стержней длиной 50-100 нм и диаметром 5-7 нм (образец №2); В центре показаны фотографии поверхности образцов.

Спектр свечения вольфрамата цинка (образец №3) (рис. 1в) с размером стержней 50-100 нм, измеренный через 100 нс после окончания импульса возбуждения слабоструктурированный, максимум интенсивности полосы свечения приходится на  $\lambda=440$  нм. Спектры, измеренные через 5 и 10 мкс после импульса возбуждения в целом подобны спектрам, измеренным для кристалла с полушириной полосы около 0,3 эВ.

Исследованы кинетические характеристики для изученных образцов позволяют отметить следующее:

Кинетика затухания свечения для макрокристалла вольфрамата цинка описывается суммой двух экспонент при этом вклад коротковременного компонента незначителен.

Вклад наносекундной составляющей в кинетиках кристалла, образца №2 (рис.1 б) незначительный, наблюдается корреляция кинетических характеристик с образцом №1. Размер зерна кристаллита в этом образце 250 мкм. Можно видеть две стадии затухания свечения в этих образцах: наносекундная (длительностью до сотен наносекунд) и микросекундная компонента, с постоянной времени затухания ~22 мкс. Завершающая стадия достаточно хорошо описывается экспоненциальным законом, что свидетельствует о внутрицентровых процессах, ответственных за свечение.

В кинетике затухания свечения измеренной для образца №3 (рис.1 в) также присутствуют два компонента. Кинетика удовлетворительно описывается суммой двух экспонент. Характерное время затухания для образца №3 составит  $\tau_1 = 350$  нс;  $\tau_2 = 7$  мкс.

Таким образом, из экспериментальных данных следует, что образец с размером зерен порядка 250 мкм по спектрально кинетическим характеристикам подобен макрокристаллу. Тогда как для образца с размером частиц в виде стержней длиной 50-100 нм и диаметром 5-7 нм вклад короткой компоненты существенный.

Сопоставление спектрально-кинетических характеристик импульсной катодолюминесценции (ИКЛ) исходного макрокристалла  $ZnWO_4$  со спектрально-кинетическими характеристиками ИКЛ наноструктурного  $ZnWO_4$  и раздробленных микрокристаллов  $ZnWO_4$ , помещенных в полимерную матрицу свидетельствует о существенном влиянии размера частиц кристаллофосфора на характеристики ИКЛ исследованных образцов. Установлено, что в нанодисперсном состоянии кристалла вольфрамата цинка время затухания люминесценции уменьшается в 2 раза, изменяется соотношение нано- и микросекундного компонентов в спектре.

Системы «нанокристаллический сцинтиллятор  $ZnWO_4$ - полимерная матрица», могут быть использованы в детекторах компьютерной томографии, в радиационном приборостроении.

Автор признателен доценту каф. ЛиСТ ИФВТ Полисадовой Е.Ф. за интерес к работе и обсуждению полученных результатов.

#### Список литературы:

1. V.G. Baryshevsky, M.V. Korzhik, V.I. Moroz et al. Single crystals of tungsten compounds as promising materials for the total absorption detectors of the e.m. calorimeters. Nucl. Instr. and Meth. v.1 – №22 – 1992 – p.231.
2. Nguyen Manh Hung, Lam Thi Hang etc. Controlled synthesis of the nanostructure and study of their structural and optical properties// Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials v. 21 – №. 1 – 2012 – p.1-10
3. N.V. Klassen, V.N. Kurlov etc. Scintillation fibers and nanoscintillators for improve of spatial, spectrometric and time resolution of radiation detectors. // Bulletin of the Russian Academy of Science v.73 – №10 – 2009 – p.1451-1456
4. Е.Ф. Воронкин, В.А. Литичевский, С.Н. Галкин и др Сцинтилляционные панели на основе селенида цинка и оксидных сцинтилляторов.// Материалы XIX Международной конференции «Современные методы и средства НК и ТД» 3-7 октября 2011 г. Гурзуф (Украина) с.181
5. Лисицын В. М., Корепанов В. И. Спектральные измерения с временным разрешением Томск: Изд. ТПУ 2007 – 94 с.

## РАСЧЕТ ФОКОНА С МАКСИМАЛЬНОЙ ФОКУСИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТЬЮ ДЛЯ ПУЧКОВ С БОЛЬШОЙ УГЛОВОЙ РАСХОДИМОСТЬЮ

*Вуец Т. Р., студентка 3-го курса кафедры ЛИСТ, Овчинников В. А., аспирант кафедры ЛИСТ.*

*Научный руководитель В. П. Цицилев, проф., д.ф.-м.н.  
Томский политехнический университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30,  
E-mail: vuechv@mail.ru*

Для расчета оптических параметров фокона широко используется метод геометрической развертки [1, 2] (рис. 1), а также может применяться метод из работы [3], где были получены более общие формулы для описания хода лучей в плоской геометрии. Однако, методы [1, 2, 3] не учитывают лучи, пути которых скрещиваются с оптической осью. Для полного описания всех возможных лучей в фоконе требуется численный расчет с использованием современных программно-аппаратных средств, который позволит получить зависимости между оптическими и конструктивными параметрами фокона.

Целью данной работы является разработка программы для расчета оптических свойств фокона и выявление наиболее оптимальных конструктивных параметров, при которых обеспечивается наилучшая сжимаемость пучка и минимальные потери потока.

Для решения этой задачи был разработан алгоритм распространения лучей в полом и монолитном фоконе с возможностью оптимального встраивания векторных инструкций современных процессоров (ЦПУ).

Обеспечение возможности встраивания векторных инструкций ЦПУ можно достичь представлением всех вычислений в векторном виде. Рассмотрим алгоритм, который обеспечивает эти возможности:

Для описания хода лучей необходимо решить задачу о пересечении луча с конической поверхностью, уравнение которой имеет вид:

$$F = Ax^2 + By^2 - z^2 = 0,$$

или

$$x^2 \frac{1}{\operatorname{tg}^2 \alpha} + y^2 \frac{1}{\operatorname{tg}^2 \beta} - z^2 = 0, \quad (1)$$

где  $\alpha$  – угол конусности фокона в плоскости OYZ;  $\beta$  – угол конусности фокона в плоскости OXZ. В большинстве случаев  $\alpha = \beta$ , т. к. торцы фокона чаще всего изготавливают круглые.

Для представления лучей будем использовать параметрическое уравнение линии в векторном виде:

$$\vec{P} = \vec{A} + \vec{s}t, \quad (2)$$

здесь  $\vec{A}$  — вектор начала луча;  $\vec{s}$  — вектор направления луча;  $t$  — скаляр, определяющий геометрическое место всех точек прямой.

Представим уравнение конической поверхности (1) в векторном виде (для поддержки векторных инструкций ЦПУ), для этого введем диагональную матрицу M:

$$M = \text{diag} \left[ \frac{1}{\tan^2 \alpha}, \frac{1}{\tan^2 \beta}, -1 \right].$$

Тогда уравнение (1) примет вид:

$$\vec{P} M \vec{P} = 0,$$

подставляя в это выражение уравнение луча (2) и раскрывая скобки, получим:

$$\vec{S} M \vec{S} t^2 + 2 \vec{A} M \vec{S} t + \vec{A} M \vec{A} = 0, \quad (3)$$

$$(\vec{A} M \vec{S} = \vec{S} M \vec{A}, \quad \text{т.к. } M - \text{диагональная матрица}).$$

Решая уравнение (3) относительно  $t$ , находим точки пересечения луча с конической поверхностью. Заметим, что если  $t$  положительный корень, то точка пересечения находится на продолжении луча. Для дальнейшего расчета распространения луча следует выбирать наименьший положительный корень  $t$  (ему соответствует ближайшая точка пересечения на продолжении луча).

Подставляя корни уравнения (3) в уравнение линии (2), получаем координаты точки пересечения луча с конической поверхностью. Зная эти координаты, легко определить, вышел ли луч из фокона, и, если вышел, то заносить его в счетчик прошедших лучей. При этом если луч находится внутри фокона, то должно выполняться условие:

$$P_z < z_0 \text{ и } P_z > z_1, \quad (4)$$

где  $P_z$  – аппликата вектора  $\vec{P}$ ,  $z_0$  и  $z_1$  координаты, на которых находятся входной и выходной торцы фокона соответственно (рис. 1).

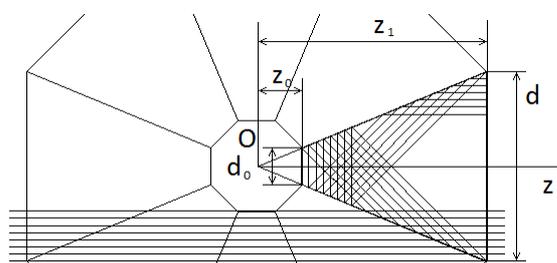


Рис. 1. Геометрическая развертка фокона

Выполнение условия (4) означает, что точка пересечения луча с поверхностью находится внутри фокона. Для расчета отраженного луча необходимо знать нормаль к поверхности в этой точке. Из аналитической геометрии известно, что нормаль можно найти через градиент функционала (1):

$$\vec{N} = \text{grad} F = \frac{\partial F}{\partial x} \vec{i} + \frac{\partial F}{\partial y} \vec{j} + \frac{\partial F}{\partial z} \vec{k},$$

$$\text{grad} F = \frac{2x}{\tan^2 \alpha} \vec{i} + \frac{2y}{\tan^2 \beta} \vec{j} - 2z \vec{k} = 2M \vec{P} \quad (5)$$

здесь  $i, j, k$  – орты системы координат.

Новое направление отраженного луча можно получить, используя найденную нормаль, при помощи выражения:

$$\vec{S}_{\text{отраж}} = \vec{S} - (\vec{S} \cdot \vec{N}) \vec{N}. \quad (6)$$

Вектором начала луча теперь будет являться точка пересечения предыдущего луча с конической поверхностью  $\vec{P}$ , а отраженный вектор  $\vec{S}_{\text{отраж}}$  будет описывать

новое направление луча. Подставляя найденные значения  $\vec{s}_{\text{отраж}}$  и  $\vec{P}$  вместо  $\vec{A}$  и  $\vec{z}$  в уравнение пересечения луча с конической поверхностью, можно рассчитать следующий шаг распространения луча, а повторяя весь процесс вычислений циклически, полностью рассчитать траекторию луча пока не нарушится условие (4).

Поскольку нахождение оптимальных конструкций фокона требует анализа массивов данных по оптическим характеристикам в зависимости от множества конструктивных параметров, для программирования алгоритма использовалась среда VS2008 с набором инструментов массивно параллельных вычислений CUDA. Благодаря векторному представлению вычислений перенос алгоритма на архитектуру CUDA был значительно облегчен.

Для проверки правильности работы созданной программы, методом геометрической развертки была получена формула, связывающая коэффициент пропускания с углом конусности полого зеркального фокона, при коллимированном входном пучке:

$$\tau = \frac{1}{(w \tan[\theta])^2}, \quad (7)$$

$$w = \frac{d_1}{d_0},$$

где  $\tau$  – коэффициент пропускания;  $w$  – коэффициент сжимаемости,  $d_0$  и  $d_1$  диаметры входного и выходного торцов соответственно;  $\theta$  – угол конусности.

Пользуясь методом геометрической развертки, можно также получить формулы для коэффициента пропускания при расходящемся входном пучке, однако в этом случае, как уже было указано выше, выходят из рассмотрения лучи, скрещивающиеся с осью, поскольку не существует плоскости, к которой принадлежали бы обе прямые.

В таблице 1 представлено сравнение значений коэффициента пропускания, полученных по формуле (7), с численным расчетом.

Таблица 1.  
Сравнение коэффициента пропускания с его аналитической оценкой при  $w = 50$  ( $\sigma$  – относительная ошибка расхождения данных)

$\theta$ , рад	Численный расчет	Точный расчет	$\sigma$
$\pi/256$	1	1	0
$\pi/64$	0,166	0,166	0,003
$\pi/32$	0,041	0,041	0,002
$\pi/8$	0,002	0,002	0,014

Как видно из таблицы 1, относительная погрешность расчета не более 1,4%, и находится в пределах погрешности численного метода.

На рис. 2 представлены, графики зависимостей предельной фокусирующей способности полого и монолитного фоконов, с разными углами конусности  $\theta$  (при постоянном, равном единице, коэффициенте пропускания). Для сравнения приведены кривые фокусирующей способности объектива с относительным отверстием 0,5. Так как для стеклянного фокона (во внешней среде с показателем преломления  $N = 1$ ), не существует конфигурации с коэффициентом пропускания  $T$

= 1,0, оптимальная геометрия этого фокона подбиралась для коэффициента пропускания  $T = 0,85$ .

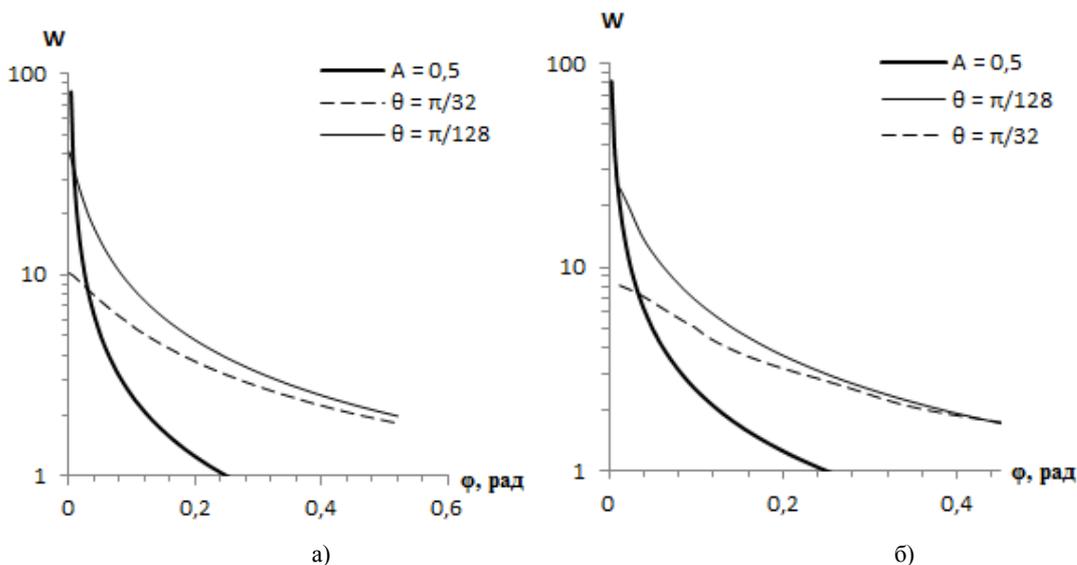


Рис. 2. Зависимость предельной фокусирующей способности фоконов с разными углами конусности  $\theta$  от угловой расходимости  $\varphi$ ; сравнение с объективом с числовой апертурой равной  $A = 0,5$ , а – для полого фокона с зеркальными стенками (пропускание  $T = 1,0$ ), б – для монолитного стеклянного фокона с кварцевой оболочкой ( $N = 2,0$ , пропускание  $T = 0,85$ )

Как видно из графиков, при небольшой угловой расходимости объективы обладают лучшей фокусирующей способностью, чем фоконы. Однако с увеличением угловой расходимости входного пучка фоконов практически не уступает линзовому объективу с относительным сечением 0,5, а при больших значениях угловой расходимости и вовсе превосходит его. Также следует обратить внимание на то, что фокусирующая способность стеклянного фокона несколько ниже, чем полого зеркального фокона. Объясняется это тем, что при больших коэффициентах сжатия выходная угловая расходимость излучения увеличивается, и углы падения лучей на выходной торец становятся больше угла полного внутреннего отражения. Несколько большие значения коэффициента сжатия стеклянного фокона, в сравнение с полым зеркальным фоконом, в области угловых расходимостей входного излучения 0,2 – 0,4 рад, вызваны условиями поиска оптимальной геометрии, которые отличаются по коэффициенту пропускания фоконов ( $T = 0,85$  для стеклянного фокона по сравнению с  $T = 1,0$  для полого зеркального).

### Список литературы

1. W.B. Allen Fiber Optics. Theory and Practice. London, N.Y.: Plenum Press, 1973. 247 p.
2. Р. Тидекен. / Волоконная оптика и ее применения. М.: Мир, — 1973. — 240 с.
3. А. А. Маковецкий. Апертурные свойства многомодовых конических оптических волокон (фоконов).// Оптика спектроскопия. — 2010. — Т. 109, № 6. — с. 1051–1055.

## ИЗУЧЕНИЕ СПЕКТРАЛЬНО-КИНЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В ОБРАЗЦАХ КРИСТАЛЛОВ ИОДИДА ЦЕЗИЯ СОДЕРЖАНИЕМ ЕВРОПИЯ 0,0019 МАСС%

*К.В. Дыкин, студент гр. 4НМ10*

*Томский политехнический университет, 634050, г.Томск*

**Задача:** изучить спектрально-кинетические характеристики фотолюминесценции кристаллов CsI:Eu с содержанием активатора 0,0019 масс% при импульсном возбуждении 337 нм в диапазоне температур 80–300 К.

**Цель:** выявление центров свечения в кристаллах с малой концентрацией  $\text{Eu}^{2+}$ , определение их спектрально-кинетических характеристик.

**Методы исследования:** Суть экспериментальных методов исследования заключается в сравнительном исследовании спектров и влияния на кинетику затухания люминесценции температуры отожженных при комнатной температуре образцов и этих же образцов, подвергнутых высокотемпературной закалке.

Закаливание образцов производилось путем прогрева в муфельной печи при 650 К в течение одного часа и последующего охлаждения до комнатной температуры со скоростью около 10 К/мин. Температура контролировалась при помощи термопары хромель-алюмель, помещаемой в непосредственной близости от кристалла на внутреннюю поверхность кварцевой трубки, в которой находился образец.

Измерения люминесценции проводились на установке «Импульс-1», которая включает в себя три функциональные системы: источник импульсной возбуждающей радиации, импульсный оптический спектрометр и систему синхронизации.

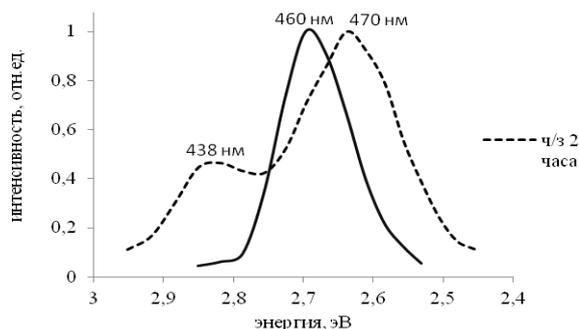
В качестве источника оптического возбуждения использовались импульсы азотного лазера со следующими характеристиками:  $\lambda = 337,1$  нм,  $t_{1/2} = 5$  нс,  $E = 1$  мДж.

### **Введение**

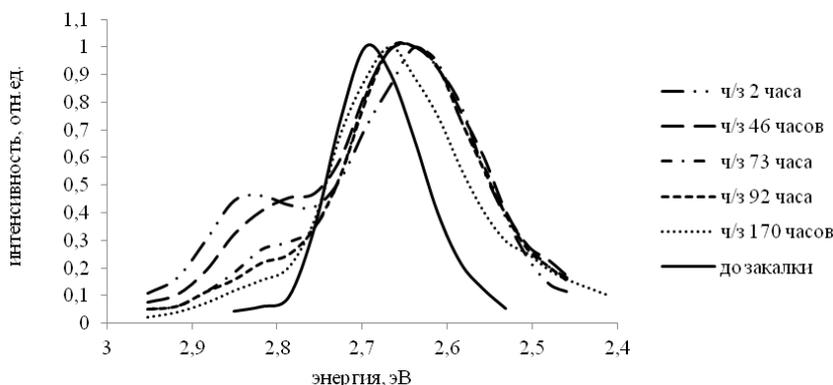
В CsI:Eu люминесценция возникает в результате межконфигурационных  $4f^65d \rightarrow 4f^7(^8S_{7/2})$  излучательных переходов в ионе  $\text{Eu}^{2+}$ , такими переходами обусловлена полоса люминесценции в 445 нм [5].  $\text{Eu}^{2+}$  в ЦГК обычно замещает катионы, образуя центры кубической симметрии [4], т.е. избыточный положительный заряд иона  $\text{Eu}^{2+}$  локально компенсируется вакансией цезия, и центр эмиссии представляет собой примесно-вакансионный диполь  $\text{Eu}^{2+}-\text{V}_\text{Cs}^- (\text{V}_\text{Cs})$ . Активаторный центр имеет симметрию  $\text{C}_{2v}$  [2].

### **Результаты и обсуждения**

На рисунке 1 показан измеренный при 78 К спектр незакаленного образца CsI(Eu) с содержанием Eu 0,0019 масс.%, изображенный сплошной линией. Из рисунка 1 видно, что спектр незакаленного образца представляет собой одну полосу, максимум которой находится в точке с энергией 2,68 эВ (462 нм). После закалки образца наблюдается возникновение двух полос, смещенных по обе стороны полосы незакаленного образца, с максимумами при 2,83 эВ (438 нм) и 2,64 эВ (470 нм), как показано на рисунке 1 пунктирной линией.

Рисунок 1 Спектр ФЛ кристалла CsI:Eu<sup>2+</sup> (Eu<sup>2+</sup> 0,0019 масс %) до и после закаливания

Дальнейшие наблюдения за спектром образца CsI:Eu<sup>2+</sup> (0,0019 масс.%) при его низкотемпературном отжиге (при комнатной температуре) в течение одной выявили заметные спектральные изменения данного образца. На рисунке 2 приведены спектры фотолюминесценции образца CsI:Eu<sup>2+</sup> (0,0019 масс.%), измеренные через различные промежутки времени после закалки. Характер изменения спектрального состава свечения со временем отжига демонстрирует явную тенденцию к приобретению типичной для отожженного образца формы: измеренный через неделю (170 часов) спектр фактически представлен уже не двумя, а одной полосой.

Рисунок 2 Спектры ФЛ кристалла CsI:Eu<sup>2+</sup> (0,0019 масс.%), измеренные при 80 К ч/з различные промежутки времени

Также до процесса закалки образца CsI:Eu<sup>2+</sup> (0,0019 масс.%) были проведены измерения спектров ФЛ кристалла CsI:Eu<sup>2+</sup> (0,0019 масс.%) при его различной температуре, показанные на рисунке 3. Из данных рисунка можно увидеть, что с повышением температуры максимум свечения сдвигается в коротковолновую область и полуширина спектра увеличивается. Это явление, скорее всего, связано с изменением структуры центров свечения. Данные ЭПР [2] показывают, что в области 500 К происходит отход катионной вакансии от европия.

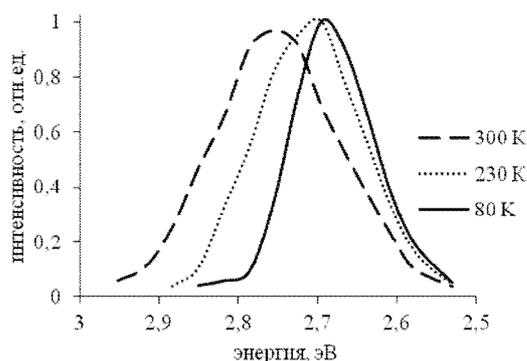


Рисунок 3 Спектры образца CsI:Eu<sup>2+</sup> (0,0019 масс.%), измеренные при различной температуре

Изменение полуширины  $\delta$  спектра связано с увеличением амплитуды колебаний атомов в молекуле с повышением температуры, согласно [1], следующим образом:

$$\delta \sim (T)^{1/2}$$

Характер изменения полуширины спектра образца CsI:Eu<sup>2+</sup> (0,0019 масс.%) относительно корня квадратного из температуры приведён на рисунке 4.

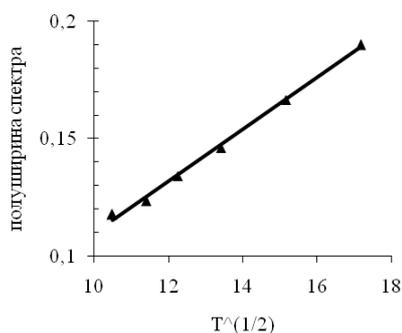


Рисунок 4 Изменение полуширины спектра образца в зависимости от корня квадратного температуры

В ходе проведения эксперимента были измерены кинетики затухания фотолюминесценции. В качестве примера на рисунке 5 приведена осциллограмма вспышки ФЛ отожжённых кристалла. Следует отметить, что большая, в течение единиц микросекунд, длительность затухания свечения свидетельствует о том, что люминесценция обусловлена частично запрещёнными правилами отбора электронными переходами.

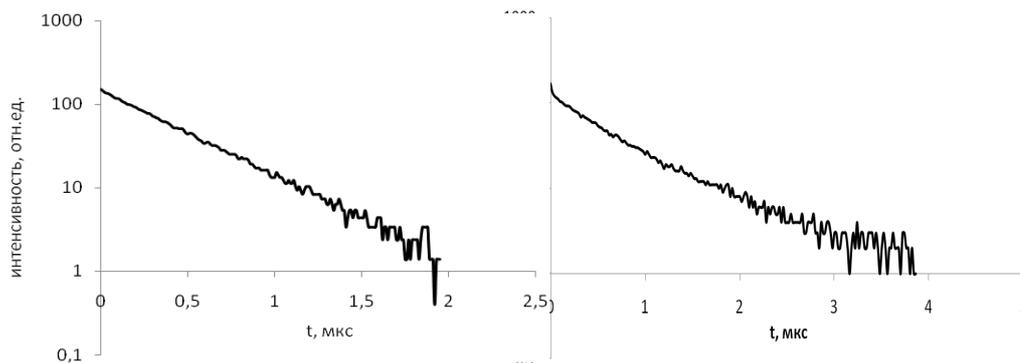


Рисунок 5 Осциллограммы затухания ФЛ в отожженном (слева) и закалённом (справа) образцах кристалла CsI:Eu<sup>2+</sup> с содержанием Eu<sup>2+</sup> 0,0019 масс.%

Затухание ФЛ после окончания импульса возбуждения описывается экспоненциальным временным законом вида:

$$I(t) = I_0 * e^{-t/\tau},$$

где  $I_0$  – интенсивность люминесценции в момент окончания импульса возбуждения,  $\tau$  – постоянная времени затухания.

Из рисунка 5 видно, что после закаливания образца появляется более быстрая компонента постоянной затухания, связанная с появлением полосы в более коротковолновой области спектра.

На рисунке 6 в координатах Аррениуса представлены температурные зависимости значений постоянной времени затухания ФЛ в отожженных и закалённых образцах. Из рисунка 6 видно, что закаливание принципиальным образом не отразилось на характер изменения медленной компоненты постоянной затухания в зависимости от температуры образца CsI:Eu<sup>2+</sup> (0,0019 масс.%), произошло лишь её увеличение.

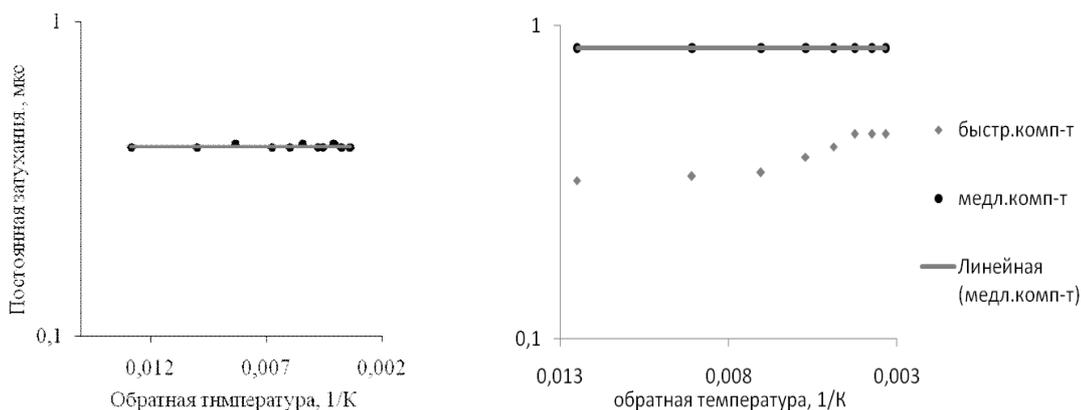


Рисунок 6 Температурные зависимости значений постоянной времени затухания в отожженном (справа) и закалённом (слева) образце ФЛ CsI:Eu<sup>2+</sup> с содержанием Eu<sup>2+</sup> 0,0019 масс.%

### Выводы

Полученные результаты влияния высокотемпературной закалки и влияние температуры на спектрально-кинетические характеристики образца можно

объяснить, основываясь на данные [3], которые говорят что в ЩГК с малой концентрацией европия ( $<10^{-3}$  моль%) активатор образует одиночные центры свечения, а также данные по изучению агрегации диполей в кристаллах с ГЦК решёткой [2,4] показывают, что в кристаллах с низким содержанием  $\text{Eu}^{2+}$  ( $10^{-3}$  масс% в KI,  $8 \cdot 10^{-4}$  масс% в KCl) центрами свечения являются одиночные диполи, можно сделать следующие выводы:

- фотолюминесценция незакалённого образца  $\text{CsI}:\text{Eu}^{2+}$  (0,0019 масс.%) обусловлена свечением одиночных диполей – 460 нм. Доказательством такому предположению служит как действие закалки, так и последующего низкотемпературного отжига;

- возникновение двух полос с максимумами в 438 нм и 470 нм после закаливания образца обуславливается созданием неравновесных одиночных пар ионов европия, хаотически распределенных в объеме образца, и мономеров, на которые оказывает дополнительное влияние кулоновское поле ещё и одиночных вакансий цезия. Ионами  $\text{Eu}^{2+}$  при этом обусловлена коротковолновая полоса при 438 нм в спектре; действием отрицательного заряда катионных вакансий, находящихся вблизи диполей, можно считать обусловленным сдвиг максимума полосы диполей в сторону длинных волн до 470 нм;

- смещение максимума с повышением температуры объясняется отходом катионной вакансии от европия;

- смещение с течением времени максимума полосы из коротковолновой области в длинноволновую при низкотемпературном отжиге (комнатная температура) объясняется диффузией катионных вакансий в условиях действия сил кулоновского притяжения со стороны неподвижных ионов  $\text{Eu}^{2+}$ .

- энергия излучательных переходов в изолированных ионах  $\text{Eu}^{2+}$  оказывается выше, чем в ионах в составе диполя  $\text{Eu}^{2+}-\text{v}_c^-$ , т.е. действие кулоновского поля отрицательного заряда катионной вакансии приводит к снижению энергии переходов.

### Список литературы

1. А.М. Гуревич Введение в физическую химию кристаллофосфоров: учебное пособие для ВУЗов. – М.: Высшая школа, 1982. – 376 с.
2. Е.И. Шуровлёва, И.А. Парфианович, П.С. Ивахненко // Спектроскопия кристаллов. -1975.-с. 320-325.
3. Варенко Г.Д., Авдонин В.П., Плаченев Б.Т., Шибаетов В.А. // Оптика и спектроскопия. -1970. –Т. 28, вып. 1.-с. 952-954.
4. Савельев В.П., Авдонин В.П., Дугарова Л.Д. и др. // ФТТ. -1974. –Т.16, вып. 4.-с. 1090-1093.
5. Seo H.J., Zhang W.S., Tsuboi T. et al. // J. of Alloys and Compounds. -2002. – Vol.344.-P. 268-271.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКОГО ПРОБОЯ В ТЭНА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ВОЗДЕЙСТВИЯ ИМПУЛЬСОМ ПЕРВОЙ И ВТОРОЙ ГАРМОНИКИ НЕОДИМОВОГО ЛАЗЕРА

*Г.Б. Жанкарашев, студент гр 4ВМ1Б*

*Научный руководитель: В.П. Цитилев, проф., д.ф.-м.н.*

*Томский политехнический университет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30*

*Тел.8(952) 895 88 60*

*E-mail: [Jankarash\\_gani@mail.ru](mailto:Jankarash_gani@mail.ru)*

Первые опыты по лазерному инициированию взрывчатых веществ (ВВ) были проведены в первой половине 60–х годов. К концу 80–х годов был выявлен ряд закономерностей зажигания инициирующих и вторичных ВВ при лазерном воздействии. Интерес к этим способам импульсного инициирования не ослабевает и связан с тем, что в них реализуется возможность сверхкоротких внешних воздействий со временами на несколько порядков меньшими длительности индукционного периода развития взрыва. Это открывает возможность изучения первичных элементарных актов поглощения, передачи и локализации энергии возбуждения и развития взрыва, что необходимо для оценки по определению чувствительности взрывчатых веществ. Открывается возможность установления механизмов инициирования и развития взрыва.

В первых исследованиях была показана сама возможность лазерного инициирования ВВ в той области спектра лазерного излучения, где матрица ВВ прозрачна, т.е. в области, где вещества практически не взаимодействует с излучением. Этот факт породил множество различных взглядов на механизмы зажигания прозрачных ВВ. Несмотря на огромный накопленный к настоящему времени экспериментальный материал не сформулирован единого мнения о природе взрывного разложения. Так, к примеру: в работе [1] предложен двустадийный механизм инициирование ТЭНА, суть которого заключается в том что при воздействии интенсивным лазерным пучком, приповерхностном слое ВВ возникает оптический пробой, что приводит к нагревом до температуры достаточного до инициирование образца. При этом порог макропробоя по данным авторов составляет около 10 Дж/см<sup>2</sup>, а порог инициирования взрывного разложения — около 20 Дж/см<sup>2</sup>.

По данным работы [2] порог инициирования в некоторых условиях лазерного воздействия может быть снижен до уровня около 0,1 Дж/см<sup>2</sup>. Очевидно, что реализация режима макропробоя в образце в данном случае не возможна, поэтому авторы высказали предположение о возможности создания тепловых очагов инициирования в областях микропробоев. С этой целью ими исследовано свечение образцов тетронитратапентаэритрита (тэн) в области низких уровней лазерного воздействия, определен порог свечения (около 10 мДж/см<sup>2</sup>) и сделана попытка связать его с порогом микропробоев. Однако для достаточного доказательства такой связи необходимо изучение поведения образцов, как при низких уровнях воздействия, так и при уровнях превышающих пороги макропробоя, а также получение и анализ спектров свечения.

На работе [2] наблюдалось инициирование тэна на трех гармониках излучения с возникновением взрывного свечения, импульса давления и разрушения сборки. Пороги инициирования  $H_{05}$  по уровню 50% -й вероятности составили:

- $60 \pm 15$  мДж/см<sup>2</sup> – при 1064 нм;
- $55 \pm 15$  мДж/см<sup>2</sup> – при 532 нм;
- $12 \pm 4$  мДж/см<sup>2</sup> – при 266 нм.

В данной работе исследовано оптический пробой прессованного порошка тэна при воздействии импульсом лазерного в области прозрачности излучения первой и второй гармоники Nd:YAG-лазера с длиной волны 1064 нм и 532 нм соответственно и длительностью импульса 12 нс в широком диапазоне плотностей энергии лазерного излучения. Структура пучка: многомодовая с однородной центральной частью. Влияние длины волны лазерного излучения на энергетические пороги инициирования (ЭПИ) должно проявляться через основные оптические константы вещества, а именно через показатель поглощения, показатель рассеяния, показатель преломления. Регулируя длину волны лазерного излучения, можно изменять эти константы в больших пределах и создавать различные режимы освещения объема ВВ.

Всё это может приводить к нагреванию поверхностного слоя. Также стоит учесть и энергию фотона (кванта). Можно предположить, что эти особенности в полной мере должны проявляться при инициировании в области собственного поглощения, поскольку излучение за счет высокого показателя поглощения, локализуется в очень тонком приповерхностном слое. Кроме того, поглощенная доза в слое распределена по закону Бугера, т. е. в отличие от области прозрачности, где этот закон для порошков не выполняется, энерговыделение имеет максимальное значение на поверхности ВВ.

В исследованиях использован лазерный стенд, который является модернизированным вариантом установки, описанной в [3]. Стенд обеспечивает проведение многопараметрических измерений процессов, сопровождающих взрывное разложение. Прессованные порошки изготавливались в виде таблеток при плотности  $1,4$  г/см<sup>3</sup> и давлением прессования 40 МПа. Плотность энергии пучка на поверхности таблеток менялось с помощью калиброванных нейтральных светофильтров.

В результате проведенных исследований были получены зависимости амплитуды импульсов свечения от плотности энергии лазерного излучения на поверхности образца (см. рис. 1 и рис. 2) при воздействии на длинах волн  $\lambda_0 = 1064$  нм и  $\lambda_0 = 532$  нм.

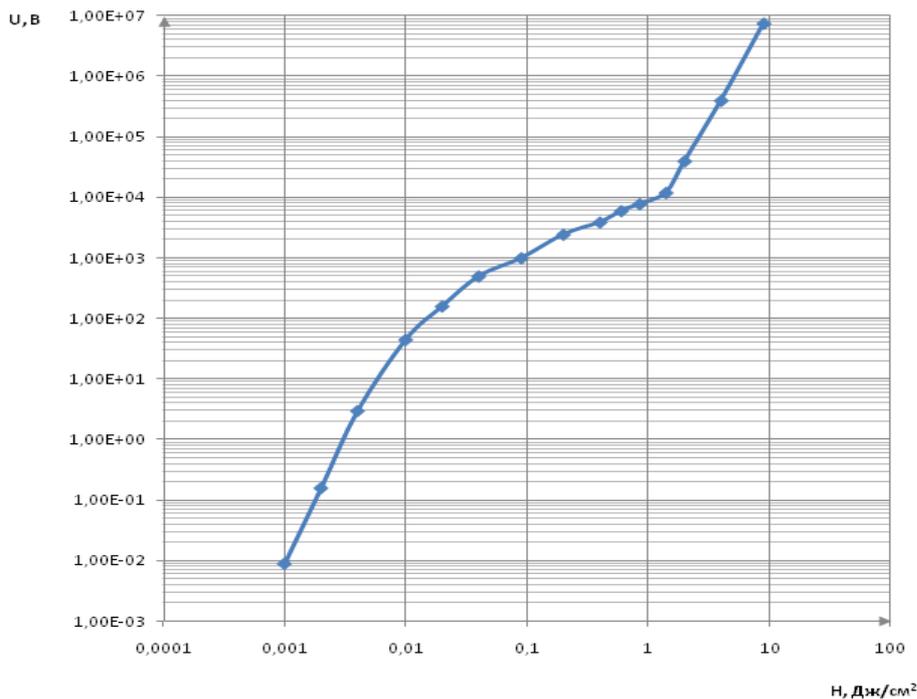


Рис.1. Зависимость амплитуды свечения с открытой поверхности тэна от плотности энергии лазерного импульса при возбуждении излучением первой (1064 нм) гармоники.

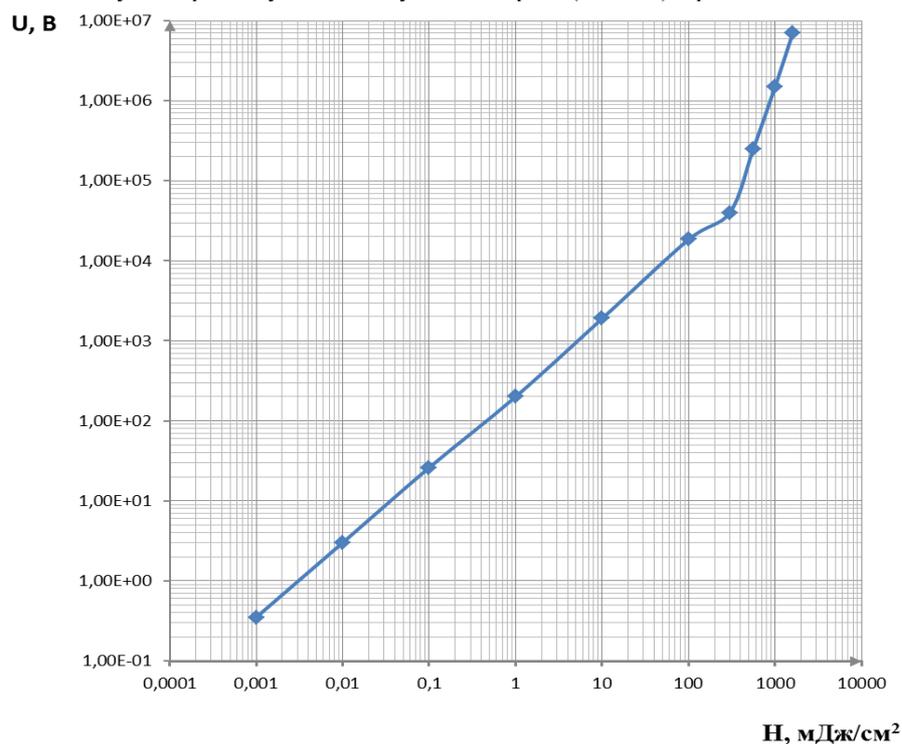


Рис.2. Зависимость амплитуды свечения с открытой поверхности тэна от плотности энергии лазерного импульса при возбуждении излучения второй (532 нм) гармоники.

Анализ кривой рис. 1 и кривой рис. 2 указывает на то, что в области воздействий от 1 до 100 мДж/см<sup>2</sup> в объеме порошка тэна возможно реализуется режим оптических микропробоя, а в области  $H > 1 Дж/см^2$  – режим макропробоя.

Наличие микропробоев указывает на возможность создания локальных тепловых микроочагов в объеме тэна при очень низких уровнях лазерного воздействия.

Таким образом, можно утверждать следующее: пороги оптических микропробоев при воздействии ЛИ составляют единицы мДж/см<sup>2</sup>, т.е. находятся ниже измеренных в [2] порогов инициирования взрывного разложения тэна. А это означает, что в основе механизма лазерного инициирования ВВ лежит создание тепловых очагов в результате возникновения оптического микропробоя.

На второй же гармонике преобладает люминесценция. Это обосновывается тем что до уровня энергии в 100 мДж/см<sup>2</sup> наблюдается линейная зависимость интенсивности свечения от потока ЛИ. В то же время это не дает оснований считать что микропробой при воздействии 2-й гармонике отсутствует. Напротив, их вероятность достаточно высока, что подтверждается результатами экспериментов работы [2], где пороги инициирования ТЭНА на 1-й и 2-й гармониках оказались одинаковыми.

Свечение микропробоев на 2-й гармонике не наблюдается в силу того, что люминесценция по интенсивности значительно (на 4 порядка) превышает последнее.

Таким образом, кинетику взрывного разложения тэна можно качественно описать с позиций теплового взрыва микроочага.

#### Список литературы:

1. Таржанов В.И., Зинченко А.Д. и др. Лазерное инициирование тэна // Физика горения и взрыва. – 1996. – Т. 32. – № 4. – С. 114–119.
2. В.П. Ципилев, Е.Ю. Морозова, А.С. Скрипин. Лазерное инициирование порошков тэна в условиях объемного сжатия // Известия ТПУ – 2010. – Т.317, №4. с.149 – 155.
3. В.И. Корепанов, В.М. Лисицын, В.И. Олешко, В.П. Ципилев. К вопросу о кинетике и механизме взрывного разложения азидов тяжелых металлов // ФГВ.— 2006. — Т. 42, № 1. с. 106–119

#### РЕШЕНИЕ ПРОБЛЕМЫ ВЕТРОВОГО НЕДОУЧЕТА С ПОМОЩЬЮ ОПТИЧЕСКОГО ОСАДКОМЕРА

*А.А. Кобзев, м.н.с., А.Е. Тельминов, к.ф.-м.н., н.с., В.В. Кальчихин, к.ф.-м.н., н.с.  
Институт мониторинга климатических и экологических систем СО РАН,  
634055, г. Томск, пр. Академический, 10/3, тел. (3822) 49-22-64  
E-mail: [kaa@imces.ru](mailto:kaa@imces.ru)*

Существенное влияние на точность измерений параметров атмосферных осадков приборами традиционной конструкции оказывает ветровой недоучет осадков (эффект Джевонса [1]), проявляющийся в том, что при ветре количество собранной прибором влаги оказывается заниженным. Как показано на рис. 1 это происходит вследствие изменения поля скорости ветра вблизи осадкомера, а именно, увеличения скорости потока непосредственно над его приемным отверстием.

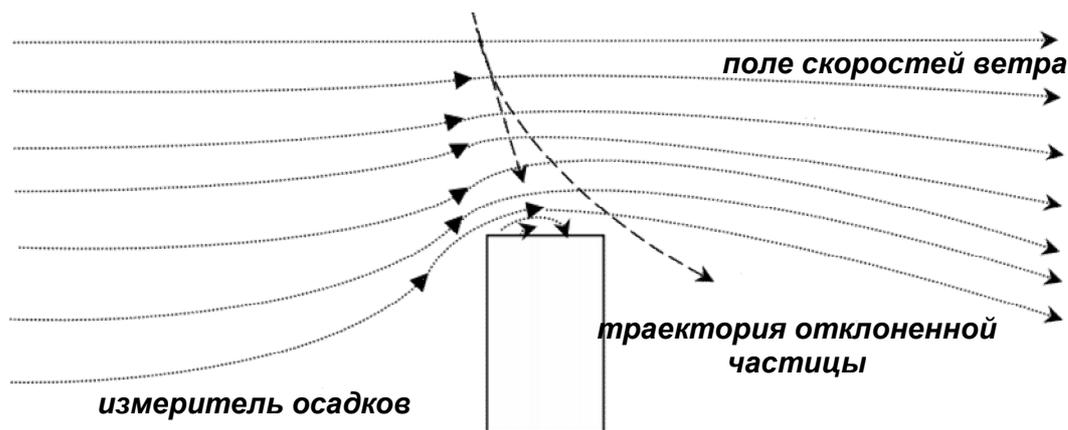


Рис.1 Влияние ветра на траекторию частиц осадков вблизи осадкомера

Из данных для жидких осадков, приведенных в работе [2] следует, что ветровой недоучет при скорости ветра 6-8 м/с может составить от 17% для осадков высокой интенсивности (ливней) и до 52% для осадков малой интенсивности (морось). Проблема ветрового недоучета решалась путем установки осадкомера внутри заборной защиты и применением различных вариантов ветровой защиты, устанавливаемой непосредственно на осадкомер. Первый тип конструкции ветровой защиты был предложен еще в 1878 году Ф. Нифером. Улучшенный вариант защиты был разработан В.Д. Третьяковым в 1942 г., а в 1952 г. осадкомер этой системы введен на сети станций СССР [3] и продолжает применяться поныне. Эффективность ветровой защиты определяется ее формой и размерами, но применение ветровой защиты не позволяет устранить ветровой недоучет полностью [4].

Применение оптических методов измерения осадков [5] позволяет отказаться от применения осадкомерного ведра и принципиально изменить конструкцию осадкомера таким образом, чтобы уменьшить ветровое сопротивление прибора и препятствовать возникновению ветрового недоучета. При этом на смену приемной площади осадкомерного ведра или воронки приходит измерительная площадка, формируемая источником и приемником оптического излучения. Ясно, что эффективность такого решения, в рамках задачи устранения ветрового недоучета, определяется степенью влияния близлежащих элементов конструкции осадкомера на воздушный поток в области измерительной площадки. Например, если поместить измерительную площадку в корпус, то значение ветрового недоучета будет целиком зависеть формы и от геометрических размеров корпуса [6].

Была предложена схема оптико-электронного двухканального измерителя осадков (ОДИО) [5], позволяющая сформировать измерительную площадку, удаленную от элементов конструкции (рис. 2). Источники и приемники излучения были помещены в защитные корпуса, которые крепились к специальной поддерживающей конструкции.

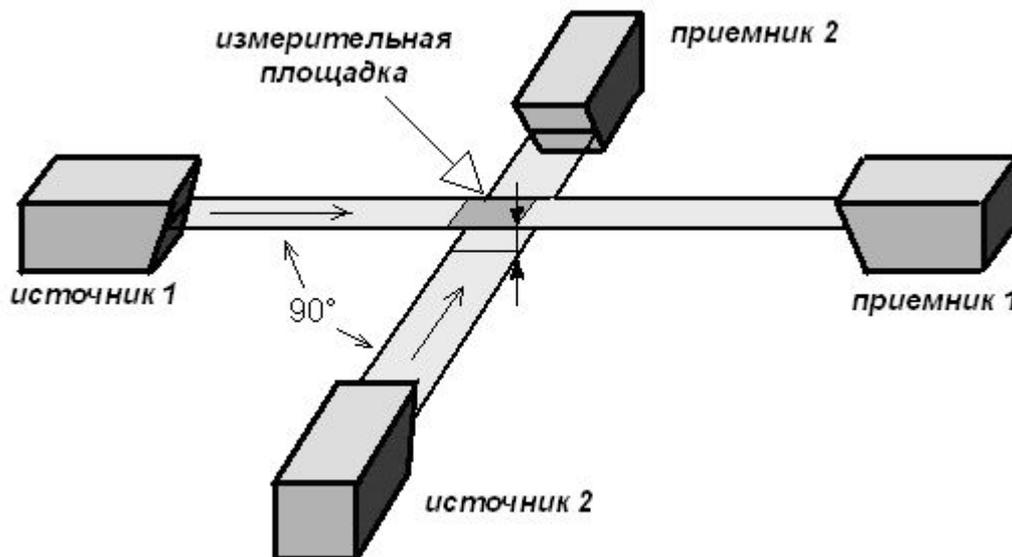


Рис. 2. Схема опико-электронного двухканального измерителя осадков

В технических задачах, связанных с учетом обтекания тела потоком, как и при расчетах движения объектов в воздухе, большое значение имеют данные о силах взаимодействия с окружающей средой [7]. Для оценки аэродинамических параметров конструкции, способных повлиять на результаты измерений ОДИО был проведен ряд численных экспериментов, целью которых было получение качественной оценки влияния элементов конструкции ОДИО на воздушный поток над измерительной площадкой. Моделирование осуществлялось на персональном компьютере с использованием программного обеспечения SALOME Code-Saturne [8] – открытой интегрируемой платформы для численного моделирования течения жидкостей и газов. В рамках решения стационарной задачи движения вязкого несжимаемого газа [9] использовалась трехмерная модель обтекания поверхности конструкции осадкомера, взятого в качестве твердого тела. Используемый программный продукт позволяет провести анализ геометрии модели твердого тела в автоматическом режиме и построить расчетную сетку по всему вычислительному объему вне области твердого тела. Имеется возможность задать начальные и граничные условия, а также параметры течения среды. Расчет проводился на основе метода конечных объемов решением системы уравнений Навье-Стокса.

Скорость потока в модели устанавливалась равной 10 м/с. Известно, что количество осадков, выпадающих при скорости ветра менее 8 м/с, в среднем по всей территории бывшего СССР составляет 80-85%, исключением являются прибрежные районы, где количество осадков, выпадающее при скорости ветра более 8 м/с, может достигать 25-30 % общего количества осадков [10].

Для проверки степени соответствия построенной модели целям исследования было проведено моделирование обтекания стандартного осадкомера челночного типа. Его корпус представляет собой вертикальный цилиндр, в верхней части которого находится приемное отверстие, сужающееся к низу и формирующее воронку внутри прибора. Результат моделирования представлен в виде картин распределения векторов и полей скорости воздушного потока для вертикального сечения корпуса прибора (рис. 3). Видно, каким образом поток обтекает корпус, изменяя свою скорость и направление. Непосредственно над приемным отверстием

возникает воздушный «козырек», именно он препятствует попаданию некоторого количества мелких капель дождя и снежинок. Внутри воронки формируются вихри, которые могут выметать часть осадков, уже попавших в прибор.

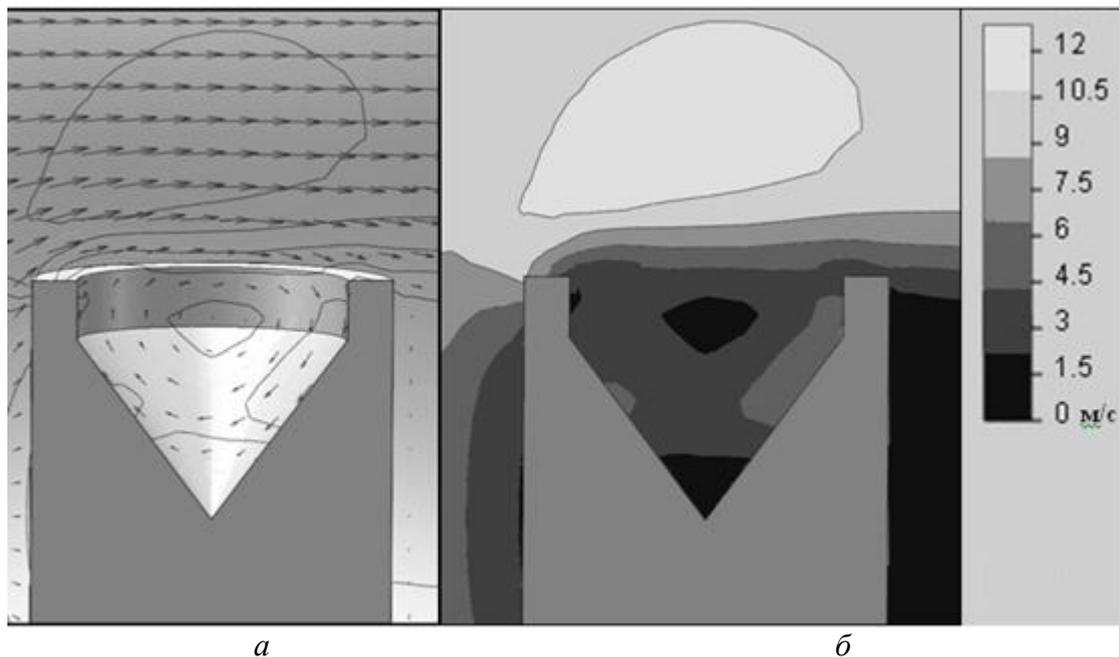


Рис. 3. Моделирование течения потока над челночным осадкомером:  
 а) распределение векторов потока (длина стрелок определяется скоростью потока в данной точке расчетного поля); б) распределение полей скорости потока

Полученные картины распределения скорости потока качественно согласуются с результатами решения аналогичных численных задач и проведения соответствующих натуральных экспериментов, описание которых приводится в работах [4, 6, 10], что дает основание для рассмотрения результатов моделирования обтекания более сложной конструкции.

Параметры и условия расчетов для конструкции ОДИО аналогичны тем, что были заданы для моделирования обтекания корпуса челночного осадкомера. Трехмерная геометрическая модель ОДИО размещалась в горизонтальном воздушном потоке таким образом, что он направлялся строго вдоль одного из измерительных каналов, в этом случае защитные корпуса создают наибольшее искажение потока в области измерительной площадки, находящейся между ними.

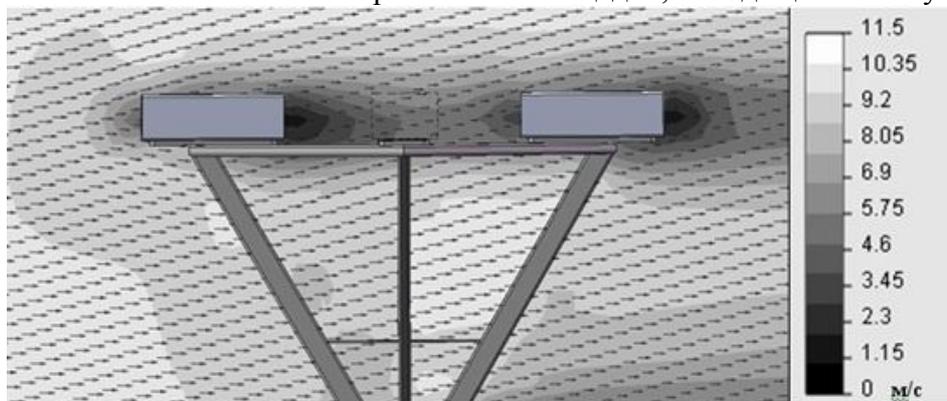


Рис. 4. Моделирование обтекания потоком конструкции ОДИО.

На рис. 4 представлен результат моделирования обтекания конструкции ОДИО. Корпуса второй пары излучатель-приемник обозначены пунктиром для повышения наглядности. Скорость потока существенно падает в областях за защитными корпусами, однако довольно быстро восстанавливается, не образуя при этом областей завихрений вблизи измерительной площадки и областей повышения скорости потока непосредственно над ней.

Численные эксперименты по моделированию обтекания потоком газа конструкции ОДИО позволили сделать ряд выводов, основными из которых являются:

- поддерживающая конструкция ОДИО обладает достаточной ветровой прозрачностью;

- размеры защитных корпусов излучателей и приемников могут варьироваться в достаточном диапазоне без принципиальных изменений распределения полей скорости ветра непосредственно над измерительной площадкой;

- выбранное расстояние (250 мм) от источника до приемника излучения, определяющего длину оптических каналов, обеспечивает приемлемые аэродинамические характеристики потока в области измерительной площадки.

#### Список литературы:

1. Российский гидрометеорологический энциклопедический словарь / Под. ред. А. И. Бедрицкого. – СПб.: Летний сад, 2009. Т. 1: А-И. – 216 с.
2. Kurtyka J.C. Precipitation Measurement Study. State of Illinois – Illinois State Water Survey, Urbana, 1953. – Report of Investigation № 20. – P. 9.
3. Швер Ц.А. Исследование результатов наблюдений по дождемеру и осадкомеру. – Л.: Гидрометеиздат, 1965. – С. 109-110.
4. Goodison B. E., Louie P. Y. T., Yang D. WMO solid precipitation measurement intercomparison. Report N. 67. – WMO/TD. N. 872. – 1998. Annex 1. – P. 5-8.
5. В.В. Кальчихин, А.А. Кобзев, В.А. Корольков, А.А.Тихомиров. Оптико-электронный двухканальный измеритель осадков // Оптика атмосферы и океана. – 2011. – Т. 24. №11. – С. 990-996.
6. Nešpor V., Krajewski W.F., Kruger A. Wind-Induced Error of Raindrop Size Distribution Measurement Using a Two-Dimensional Video Disdrometer. // J. Atmos. Oceanic Technol. 2000. V. 17. P. 1483-1492.
7. Седов Л.И., Механика Сплошной среды. – М. Наука, 1970г. – Т. 2. – 568 с.
8. SALOME: The Open Source Integration Platform for Numerical Simulation [Электронный ресурс]. URL: <http://www.salome-platform.org/> (дата обращения 11.03.2013).
9. Лойцянский Л.Г. Механика жидкости и газа. – М.: Наука, 1978. – 736 с.
10. Швер Ц.А. Исследование результатов наблюдений по дождемеру и осадкомеру. – Л.: Гидрометеиздат, 1965. – С. 5.

## PHOTOLUMINESCENCE AND CATHODOLUMINESCENCE OF LED HETEROSTRUCTURES UNDER HIGH CURRENT ELECTRON BEAM EXCITATION

*M. Kozubova, student group 4VM21, M. Sushko, student group 4VM21, E. Babkina, student group 4VM1B*

*National Research Tomsk Polytechnic University,  
634050, Tomsk, Lenin Avenue, 30, ph.(3822)-444-555*

E-mail: [kozubovamari@tpu.ru](mailto:kozubovamari@tpu.ru)

### Introduction

The methods of growing the nitride compounds  $A_3N$  of the third group were improved recently. The properties of the compounds make it possible to create the optoelectronic devices with the unique parameters. However, it requires search for the optimal technological regimes for obtaining high-quality heterostructures. It affects the properties of epitaxial GaN, InGaN and AlGaIn layers. The manufacturing technology of LED structures develops rapidly, because new methods of control materials have been used. The luminescent methods are used for monitoring the presence of intrinsic and extrinsic defects. It allows to determine the suitability of structures for the manufacture of light sources.

The excitation by photons with energy more than the band gap of epitaxial layers is used in the research of the luminescence of LED structures [1, 2]. The method of photoluminescence (PL) provides information on the rather thin layers. It connected with the large absorption coefficient of the exciting radiation. The cathodoluminescence (CL) method is realized using the electron beams with energies of 10 - 50 keV and a current of 9.10 - 7.10 A [3]. The high-energy ( $\sim 250$  keV) and high-current (1-103 A) electron beams (EB) are used in fundamental research and the cathodoluminescent diagnostic of semiconductor and dielectric microcrystal's. The beams are formed in a high-vacuum diode with explosive emission cathode [4]. The short duration of the current pulse EB and high energy electrons realize a method of pulsed spectroscopy in the homogeneous excitation of the solid layer witch have a thickness about 10 microns. The data of the luminescence of thin film (10 - 100 nm) LED InGaIn heterostructures, which are excited by the EB, are not published in literature.

The purpose of this paper is to examine the impact of the high energy density of the electron beam on amplitude and spectral kinetic characteristics of the luminescence of heterostructures based on InGaIn / GaIn-quantum wells grown on sapphire substrates.

### Experimental method

Three LED structures AlGaIn / InGaIn / GaIn (HS1, HS2 and HS3) were investigated. The structures were grown in different laboratories by method of organ metallic vapour phase epitaxy on sapphire with the orientation [0001]. The active region consists of quantum wells and InGaIn / GaIn barriers. The LED structures were studied by pulsed excitation of cathodoluminescence by EB. Two schemes of irradiation and recording of luminescence of the LED structures are used. The samples were irradiated to a temperature at 300 K by angles  $90^\circ$  and  $45^\circ$  to the surface of the plate. In the first case, the luminescence was measured from the end plate (measuring circuit  $\alpha = 90^\circ$ ), in the second case- the luminescence was measured from  $45^\circ$  to the surface of the irradiated sample (test circuit  $\alpha = 45^\circ$ ). The average energy of electron in spectrum was 250 keV. The current pulse duration was about 10 ns. The density of energy of the electron beam H

was varied from 0,005 to 0,4 J/cm<sup>2</sup>. The spectrum of cathodoluminescence (a method of measuring the "spectrum for points") was recorded using a monochromator MDR-23, photomultiplier-84 and oscilloscope TDS - 2014. The Integral spectra of cathodoluminescence (method of measuring the "spectrum of pulse") were recorded in a single pulse excitation by Digital Camera SONY DSLR-A500 through a monochromator MDR-23 with output gap (wavelength range 400-700 nm measurements, inverse linear dispersion of 1,3 nm / mm).

### Results and Discussion

The spectra of cathodoluminescence of LED structures HS1 (curve 2) and HS3 (curve 1) measured at  $H = 0.04 \text{ J/cm}^2$  are shown in Fig. 1. Evidently, when  $H$  is low two emission bands are observed in the spectra of the cathodoluminescence of the samples. The maxima of this bands correspond to the energies (3, 35-3, 37) eV and (2, 80-2, 82) eV.

The ultraviolet line of emission in a region 3, 35-3, 37 eV (full width at half maximum FWHM  $\sim 100 \text{ MeV}$ , the decay time  $\tau \leq 10 \text{ ns}$ ) belongs GaN ( $E_g = 3.39 \text{ eV}$  at 300 K) and explained by the recombination of excitons bound to defects. The "Blue" luminescence band ( $E_m \sim 2, 80-2, 82 \text{ eV}$ , FWHM  $\sim 160-200 \text{ MeV}$ ) is associated with the emission of the quantum wells (layers of InGaN). Decay time of the band  $E_m \sim (2, 80-2, 82) \text{ eV}$  is not exponentially. It is in the time range of 50-250 ns at 300 K and it is determined by a history of the samples.

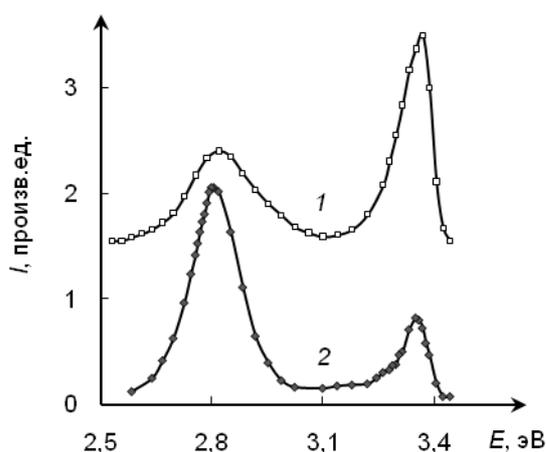


Fig.1. The spectra of cathodoluminescence of samples HS3 (1) and HS1 (2), measured "point by point" at  $H = 0, 04 \text{ J/cm}^2$

The effect of the density of energy electron beam  $H$  on spectral and kinetic characteristics and intensity of cathodoluminescence of the LED structures was studied. It is found that when the threshold  $H$  (sample HS1  $H \approx 0, 06 \text{ J/cm}^2$ ) a line of light with a peak at  $h\nu = 2, 78 \text{ eV}$  begins to form on a broad "blue" band. Superlinear increasing of intensity and shorter duration of the pulse of light are observed with increasing  $H$ . It indicates the transition of the spontaneous luminescence to mode stimulated emission. Fig. 2 shows the spectra of cathodoluminescence HS1 and HS2, which measured in the geometry of  $\alpha = 45^\circ$  (a) and  $\alpha = 90^\circ$  (b, c) at  $H = 0.4 \text{ J/cm}^2$ . The left line shows the mercury line Hg I 435, 83 nm.

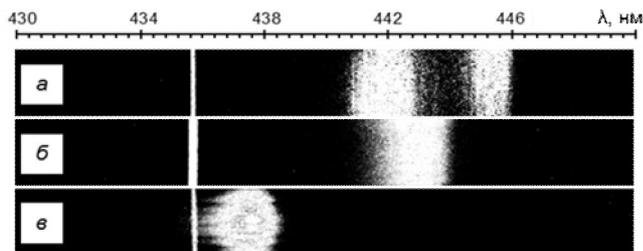


Fig.2. The spectra of cathodoluminescence of samples HS1 (a, b) and HS2 (a), which are measured with a digital camera SONY DSLR-A500 in a single pulse excitation at  $H = 0,4 \text{ J/cm}^2$ : a - measuring circuit  $\alpha = 45^\circ$ ; b and c - scheme measure  $\alpha = 90^\circ$

Obviously, two lines of the stimulated emission at  $\lambda \approx 445,5$  and  $442 \text{ nm}$  (FWHM  $\sim 12 \text{ MeV}$ ) formed in the sample HS1 of luminescence in geometry  $\alpha = 45^\circ$  on a broad "blue" band. When measuring the luminescence from the end plate HS1 maximum of emission is observed at  $\lambda \approx 443 \text{ nm}$ .

The stimulated emission in the sample HS2 is observed only from the end plate at  $\lambda \approx 437,2 \text{ nm}$  (FWHM  $\sim 12 \text{ MeV}$ ). Forming lines are explained by the intense radiation induced radioactive recombination of the electron-hole plasma, which is formed in the epitaxial layers when the level of excitation threshold.

Causes, which lead to a change in the spectral composition of the sample HS1 changing geometry luminescence recording, require separate studies. Just spontaneous bands of luminescence are observed in the sample HS3. The absence of stimulated emission in the HS3 sample shows a high concentration of defects generated during the growth of the structure.

### Conclusion

The characteristics of pulsed cathodoluminescence LED heterostructure AlGaIn / InGaIn / GaIn were studied by high-energy high-current electron beam. When the density of energy HCEB ( $H \leq 0,04 \text{ J/cm}^2$ ) is low, two bands of spontaneous luminescence of epitaxial GaIn and InGaIn - quantum wells are observed in the spectrum of cathodoluminescence of the samples. Spectral and kinetic, amplitude and density characteristics of spontaneous cathodoluminescence of heterostructures can be used to provide information on the type and concentration of defects which are formed in the process of growing up. Additional parameters which characterise the quality of LED structures are threshold energy density and the intensity of spectral composition of the stimulated emission of epitaxial layers.

Research was supported by the Federal Program "Scientific and scientific-pedagogical personnel of innovative Russia" for 2009-2013. Grant № 14.V37.21.0888.

### Literature

1. M. Reshchikov., F. Shahedipour, R. Korotkov. et al. // J. Appl. Phys. - 2000. - V.87. - № 7. - P. 3351 - 3354.
2. Krestnikov, Sakharov, Lundin etc. // FTP - 2000. - V.34. - № 4. - S.496 - 503.
3. Y. Domracheva, M. Zamoryanskaya, T. Popova etc. // Surface. - 2009. - V.№ 8. - P. 10 - 15.
4. I. Lipatov, V. Lisitsyn, V. Oleshko et al. // Cathodoluminescence: InTech, 2012. - P.324

## ЛАЗЕРНЫЕ СИСТЕМЫ ИМИТАЦИИ СТРЕЛЬБЫ И ПОРАЖЕНИЯ ТАНКОВОГО ВООРУЖЕНИЯ ВСТРОЕННОГО ТИПА

*В.В. Лапочкина, асп., Г.И. Ильин, д.т.н., проф.*

*Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н.*

*Туполева - КАИ, 420111, г. Казань, ул. К. Маркса, 10,*

*тел. +7 (927)-43-505-33*

*E-mail: [Ve\\_La@mail.ru](mailto:Ve_La@mail.ru)*

**Введение.** Вопросы качества обучения личного состава приемам эффективного использования боевой техники является одной из приоритетных задач для поддержания обороноспособности и безопасности любого государства.

Особое место при обучении личного состава занимают войсковые учения, максимально приближенные к боевым условиям. Однако при обучении в условиях, близких к реальному бою, требуются значительные материальные затраты, а также проведение широкомасштабных войсковых учений с боевой стрельбой сопряжено с высоким риском для личного состава вооруженных сил. Поэтому в период обучения личного состава широко применяются различные тренажеры и тренажерные комплексы.

Одним из наиболее перспективных направлений технических средств для обучения личного состава вооруженных сил является создание лазерных имитаторов стрельбы и поражения. Использование систем на основе лазеров вызвано такими преимуществами лазерного излучения, как малый угол расходимости выходного излучения, реальность имитации попадания в цель, безопасность имитационной «стрельбы», возможность осуществления дуэльной системы тренировки, с результатами поражения близким к реальным, возможность тренировок в любое время года и суток, в любом пространстве, где возможны боевые действия, возможность имитации любого вида оружия, как по скорости действия боеприпаса, так и скорострельности.

К недостаткам существующих имитаторов стрельбы и поражения [1] – [5], являющихся системами имитации навесного типа, относятся отсутствие возможности стрельбы холостыми боеприпасами, необходимость сведения оптической оси приемопередатчика и оси канала ствола орудия перед производством имитационной стрельбы, необходимость повторной юстировки оси приемопередатчика после маршевых переходов на расстояния порядка 30 км, необходимость доработки конструкции танка для монтажа системы имитационной стрельбы, потребность в дополнительных квалифицированных кадрах, которые перед учениями должны ввести в имитатор исходные данные о состоянии окружающей среды и ряда дестабилизирующих факторов.

Следовательно, является актуальным создание встроенных систем имитационной стрельбы и поражения для существующих систем вооружений, путем модернизации ряда блоков, с целью их использования в системе встроенных имитаторов стрельбы и поражения. При этом основным ограничением при создании систем имитации стрельбы встроенного типа является сохранение боеспособности системы вооружения при значительном расширении возможности обучения личного состава на встроенном имитаторе.

При разработке имитаторов стрельбы и поражения встроенного типа угломерный канал может быть реализован на базе отдельного приемопередающего

устройства на полупроводниковом лазере поскольку данная схема наиболее перспективна при создании имитаторов стрельбы встроенного типа. Прежде всего, необходимо определить основные характеристики реальной стрельбы, которые должны быть достигнуты при применении лазерного имитатора. Предполагается, что цель находится на расстоянии  $R_y$  от стреляющего. Это расстояние точно известно и в этом случае вероятность попадания определяется вероятностью попадания в прямоугольник, размеры которого определяются размерами цели по высоте  $h$  и ширине  $l$ .

Вероятность попадания случайной точки  $(X, Y)$  в прямоугольник  $S$ , стороны которого параллельны координатным осям  $xOy$ , а следовательно и главным осям рассеяния, и  $m_x = m_y = 0$ .

$$P(X, Y \in S) = \left[ \Phi\left(\frac{0,5l}{\delta_x}\right) - \Phi\left(\frac{-0,5l}{\delta_x}\right) \right] \times \left[ \Phi\left(\frac{0,5h}{\delta_y}\right) - \Phi\left(\frac{-0,5h}{\delta_y}\right) \right] \quad (1)$$

где,  $m_x, m_y$  - математические ожидания отклонения точки прицеливания от центра мишени по осям  $x$  и  $y$ , соответственно;  $\delta_x, \delta_y$  - среднеквадратические отклонения случайной величины по осям  $x$  и  $y$ , соответственно;  $\Phi(z)$  - нормальная функция распределения.

Предлагается следующая структурная схема угломерного канала встроенного имитатора стрельбы и поражения (рис.1.).

Устройство включает угломерного канала: 1 - двуканальный оптический приемник; 2 - усилитель-сумматор угломерного канала по направлению; 3 - регулируемый усилитель угломерного канала по направлению; 4 - пороговое устройство; 5 - регулируемый генератор шума; 6 - устройство выработки управляющих сигналов; 7 - решающее устройство о попадании в цель; 8 - усилитель-сумматор угломерного канала по высоте; 9 - регулируемый усилитель угломерного канала по высоте; 10 - пороговое устройство.

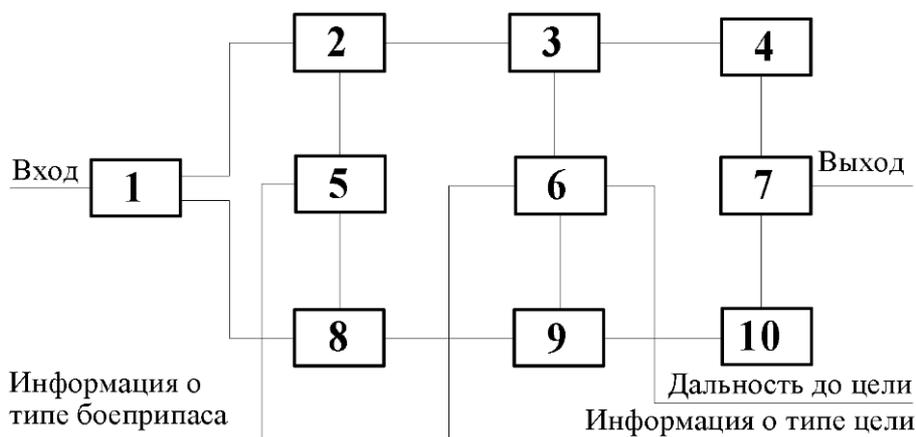


Рис.1. Структурная схема угломерного канала имитатора стрельбы встроенного типа.

### Выводы:

В результате проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Для повышения эквивалентности системы имитационной стрельбы системе вооружения предложено в состав угломерного канала ввести устройство

выравнивания среднеквадратических значений ошибок при реальной и имитационной стрельбе;

2. Показано что, для того чтобы система имитации была эквивалентна системе вооружения во всем диапазоне дальностей независимо от начальной дальности в состав системы имитационной стрельбы помимо угломерного канала должен входить и дальномерный канал;

3. Построена структурная схема дальномерного канала имитатора стрельбы встроенного типа. Предложено для эквивалентности систем имитации стрельбы системам вооружения ввести в состав дальномерного устройства систему сравнения текущей и реальной дальности;

4. Рассмотрен метод приведения ошибок назначения исходных установок для стрельбы к одной погрешности по дальности.

#### **Список литературы:**

1. Способ обучения операторов танкового вооружения; № патента 2472095; РФ, Заявка № 2011130890, от 25.07.2011, дата опубликования 10.01.2013; Бюл. №11.
2. Лазерный имитатор стрельбы; РФ, Заявка № 2010147267, от 18.11.2010, дата опубликования 27.05.2012; Бюл. №28.
3. Тренажер операторов пушечно-ракетного вооружения; № патента 2465534; РФ, Заявка № 2011127649, от 06.07.2011, дата опубликования 27.10.2012; Бюл. №11.
4. Контрольно-тренировочная установка для обучения стрельбе; РФ, Заявка №2007104722 от 07.02.2007, дата опубликования 20.08.2008; Бюл. №2.
5. Патент США № US 5215465 А, 01.06.1993.

## **ОЦЕНКА ТЕРМИЧЕСКОГО ВЛИЯНИЯ ЛАЗЕРНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА СТРУКТУРУ СТАЛИ 40Х**

*Лобанкова О. В.*

*Научные руководители: Зыков И. Ю., к. ф.-м. н., доцент,*

*Мельников А. Г., к. т. н., доцент*

*Томский политехнический университет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30*

*E-mail: lobankovaov@gmail.com*

### **Введение**

В последние годы интенсивно развивается производство чеканных штампов (клише). В частности, наиболее совершенными методами их изготовления являются использование электроэрозионной и лазерной обработки. Однако применение электроэрозионной обработки требует наличия рабочей жидкости с высокими диэлектрическими свойствами, в среде которой проводится обработка, а, следовательно, усложняется конструкция станка и затрудняется его обслуживание. В связи с этим рассмотрим изготовление клише на лазерной установке. Излучение оказывает остаточное тепловое воздействие на материал, изменяющее его свойства, что затрудняет оптимизацию технологического процесса.

Целью данной работы является изучение влияния лазерного теплового воздействия на структуру материала.

#### **Материал и методика исследования**

В качестве материала для исследований была выбрана сталь марки 40Х (конструкционная легированная сталь с содержанием углерода 0,40% и менее 1,5% хрома), которая в данный момент применяется для изготовления клише.

#### **Термическая обработка**

Образцы для исследования подвергались стандартной термической обработке, которую проходят клише при изготовлении.

Нагрев под закалку и отпуск проводили в камерных электрических печах. Температура нагрева под закалку составляла 850<sup>0</sup>С. После выдержки образцы охлаждались в воде. Далее производился низкотемпературный отпуск при температуре 200<sup>0</sup>С в течение 30 минут.

#### **Лазерная обработка**

Выборка материала производилась посредством лазерного комплекса Минимаркер2-М20, оснащенного иттербиевым импульсным волоконным лазером при частоте следования импульсов 20 кГц, скорости перемещения луча 50 мм/с и средней выходной мощности лазера 20 Вт. Количество проходов лазерного луча и длительность импульса при этом варьировались.

#### **Металлографический анализ**

Для проведения микроанализа на образцах готовились металлографические шлифы с помощью шлифовальных шкуркок с различным размером зерна абразива. Окончательную полировку проводили на сукне с применением алмазной пасты. Структуру выявляли травлением 4% раствором HNO<sub>3</sub> в этиловом спирте.

Анализ структуры выполняли с помощью исследовательского оптического микроскопа AxioObserver A1.m фирмы Carl Zeiss (Германия) в программном продукте AxioVision v.4.6.

#### **Определение твёрдости**

Твердость стали в исходном (отожжённом) состоянии, измеренная по методу Бринелля, составила HB=212-217. Твердость стали после закалки составила 60-62 HRC, после отпуска – 51-52 HRC.

#### **Исследовательская часть**

Глубина выборки стали после 80 проходов лазерного луча показана на рисунке 1.





Рисунок 1. Глубина испарения металла в продольном сечении по направлению луча при длительности импульса: а) 30 нс, б) 50 нс, в) 100 нс, г) 200 нс

Таким образом, глубина удаления металла сильно возрастает с увеличением длительности импульса. Вначале металл в области действия лазерного излучения достигает температуры плавления, расплав перегревается и деформируется, образуется лунка, в которой практически сразу же вещество превращается в пар и покидает лунку. И чем больше длительность импульса, тем глубже материал сможет прогреться и затем испариться (табл. 1).

Таблица 1

*Глубина канала выборки материала при одинаковом количестве прохода лазерного луча*

Длительность импульса, нс	Глубина, мкм
200	2372
100	1302
50	814
30	364

Также видно, что на границе испаренного вещества и тела происходит переплав стали (рис. 2). При воздействии лазерного излучения часть его энергии поглощается паро-плазменным факелом, часть уносится реактивной парогазовой струей, а оставшаяся часть поглощается на стенках канала, расплавляя их. Во время испарения на границе раздела жидкость-пар действует реактивное давление паров. Расплав движется по стенкам лунки, удерживаясь давлениями паров и силой поверхностного натяжения. При перемещении луча расплавленный материал оттесняется, за лучом образуется ванна расплава, которая остывает и кристаллизуется. На стенках образуется переплавленный материал.

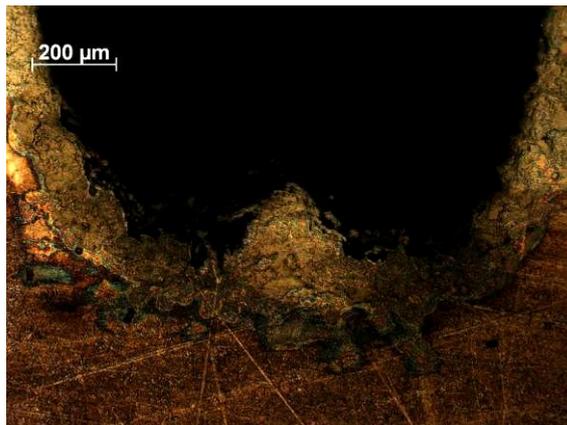


Рисунок 2. Переплавленный материал на дне лунки

Исследование микроструктуры стали показало, что на обрабатываемой поверхности в зоне нагрева формируется мелкозернистая структура, отличная от структуры основного металла. Особенностью лазерного нагрева является его поверхностный характер с высокими скоростями и малым временем воздействия. В результате такой обработки даже возникают нетравящиеся области. Очевидно, что высокая скорость нагрева и охлаждения приводят к получению еще более мелкой структуры. Данные области образуются по краям лунки, где охлаждение металла максимальное. Происходит «закалка» расплавленного металла с очень высокой скоростью. В результате такой «закалки» образуется еще более мелкий мартенсит, чем при обычных способах закалки. Материал приобретает большую твердость, однако становится хрупким.

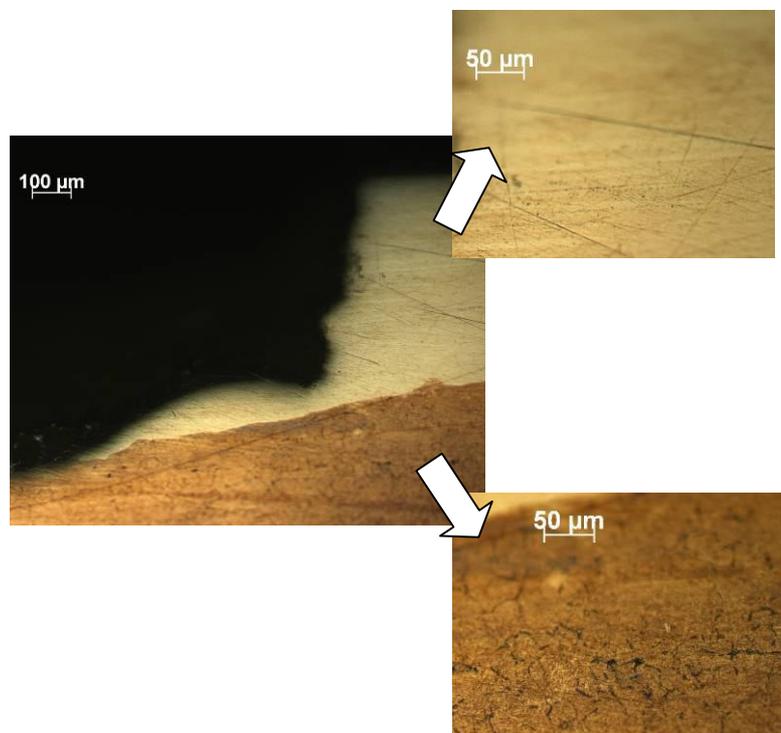


Рисунок 3. Закаленная структура мартенсита

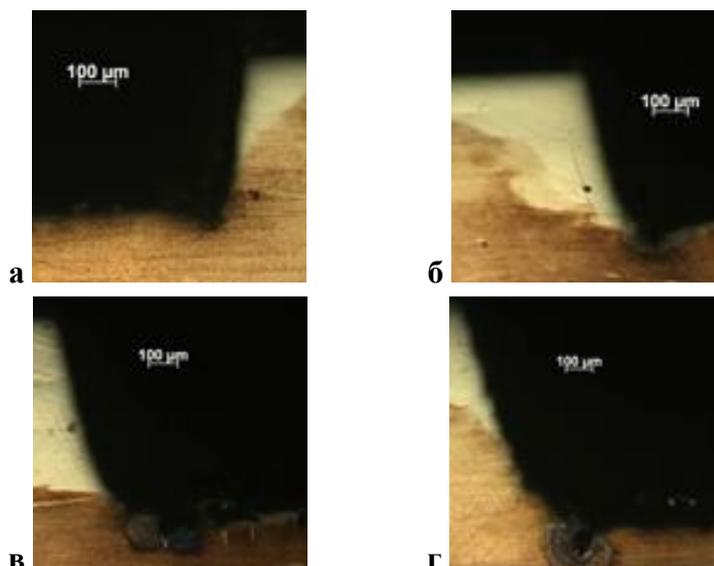


Рисунок 4. Сравнительная глубина области проковки металла при длительности импульса: а) 30 нс, б) 50 нс, в) 100 нс, г) 200 нс

### ***Заключение***

Установлено, что в процессе выборки материала за счет теплового лазерного воздействия происходит закалка металла. Такой способ обработки материала приводит к образованию более мелкодисперсного мартенсита, чем при стандартных способах закалки. С увеличением длительности импульса кратер в сплаве также углубляется сильнее. Причем время воздействия импульса и их количество не оказывают существенного влияния на глубину прокаленной области.

### **Список литературы**

1. Григорьянц А. Г. Основы лазерной обработки материалов. – М.: Машиностроение, 1989. – 300 с.
2. Гуляев А. П., Гуляев А. А. Металловедение: Учебник для вузов. 7-е изд., перераб. и доп. М.: ИД Альянс, 2011. – 644 с.
3. Лазерная и электронно-лучевая обработка материалов: справ. / под ред. Н. Н. Рыкалина. – М.: Машиностроение, 1985. – 496 с.
4. Лосев В. Ф., Морозова Е. Ю., Ципилев В. П. Физические основы лазерной обработки материалов. – Томск: Издательство Томского политехнического университета, 2011. – 199 с.

## **ПРИМЕНЕНИЕ ЛАЗЕРНОГО СКАНИРОВАНИЯ ПРИ ПОСТОРЕНИИ 3D-МОДЕЛЕЙ**

*В. Н. Ноздрин*

*Научный руководитель: И. Ю. Зыков, к. ф.-м. н.*

*Томский политехнический университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина 30.*

*E-mail: nozdrinvn@yandex.ru*

### ***Введение***

Лазерное сканирование в настоящее время применяется при решении все большего числа задач. Это – разработка и восстановление чертежей, моделирование сложных архитектурных объектов, контроль строительства зданий и мониторинг их состояния при эксплуатации. Все эти данные могут быть использованы для создания трехмерных информационных моделей геоинформационных систем.

Однако к настоящему времени нет универсальных и эффективных технологий, позволяющих решать эти задачи в автоматическом режиме.

Данная работа посвящена разработке технологии построения 3D-моделей по данным лазерного сканирования для ГИС, с учетом требований к точности, стоимости и срокам создания.

### ***Методика исследования***

Представление данных ЛС в цифровой форме является важным процессом. Правильный выбор цифрового формата хранения данных позволяет сократить объем занимаемой области памяти, а также обуславливает выбор ПО для обработки данных ЛС. Однако, предлагаемая производителями наземных лазерных сканеров, технологическая цепочка используемого ПО и форматов передачи и хранения данных применима только в базовом варианте обработки. При необходимости расширения функциональных возможностей изначально предлагаемой методики пользователь неизбежно сталкивается с множеством технологических ограничений.

Поэтому был проведен анализ форматов хранения и передачи трехмерных полигональных моделей и данных ЛС, в частности:

1. Данные ЛС в виде точек:  
\*.IMP, \*.MSH, \*.PTS, \*.RWP, \*.TXT, \*.ASC;
2. 3D-моделирование:  
\*.XYZ, \*.DGN, \*.RDL, \*.DWG, \*.DXF, \*.SAT, \*.SLDASM;
3. Информационные модели:  
\*.NWD, \*.DWF.

### ***Выбор программного обеспечения***

Создание 3D-моделей в ПО для обработки данных ЛС, а не в ПО, изначально ориентированном на моделирование, часто является нерациональным подходом. Сравнение этих типов ПО можно провести на примере стандартных программ каждого класса: Leica Cyclone и SolidWorks. При создании полигональных моделей высокой и средней сложности Cyclone часто проигрывает SolidWorks в точности моделирования из-за сложности редактирования в Cyclone моделей, выходящих за рамки предоставленных программой примитивов. Данный параметр определяет выбор ПО для создания и редактирования 3D-моделей в сторону пакетов, изначально ориентированных на это.

Рассмотрим один из стандартных вариантов структурной схемы обработки данных ЛС с указанием названий используемого программного обеспечения. За основу возьмем решение на базе ПО компании Leica Geosystems (рисунок 1).

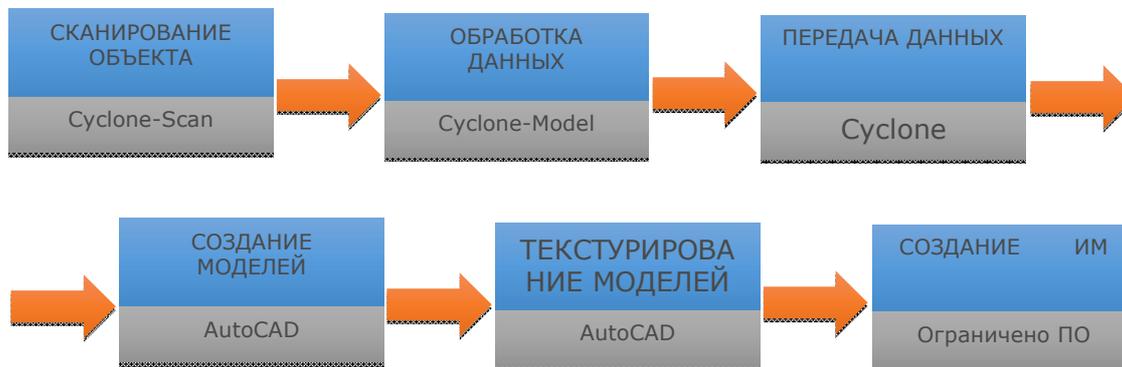


Рисунок 1. – Схема обработки данных ЛС на основе ПО Leica Geosystems и Autodesk

В данной схеме используются дополнительные модули Cyclone: Cyclone-Model, предназначенный для операций с облаком точек лазерного сканирования и моделирования, а также CloudWorx, предназначенный для передачи данных в среду AutoCAD. При этом CloudWorx предоставляет пользователю ограниченные возможности обработки точек. При попытке загрузить в AutoCAD точки по отдельности, скорость работы с ними резко падает, и пропадают все преимущества использования CloudWorx.

Наложение текстур на получаемые модели в данном случае возможно только при работе с примитивными моделями, так как содержит минимум настраиваемых параметров. Экспорт моделей в ГИС возможен всего через несколько форматов: \*.DXF, \*.SAT, \*.DGN и несколько других, в основном используемых для САПР.

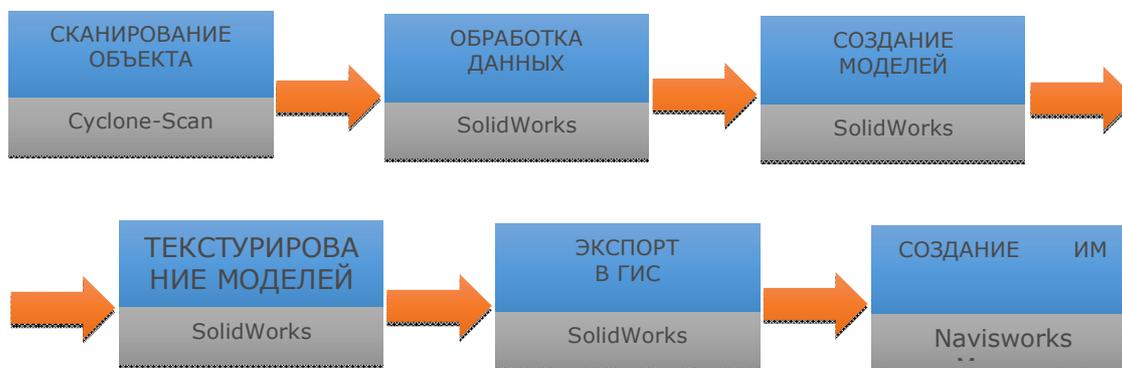


Рисунок 2. – Схема обработки данных ЛС на основе ПО от Leica Geosystems, SolidWorks и Autodesk.

В предлагаемой схеме обработки данных ЛС и создания информационных моделей (рисунок 2) из стандартных программных средств используются только модули, отвечающие за сканирование и передачу данных. В данном случае это Cyclone-Scan. Применение из всего пакета Cyclone только модуля управления сканированием позволяет уменьшить затраты за счет отказа от приобретения лицензий на дополнительные модули.

Кроме того, при экспорте 3D-моделей из комплекса SolidWorks в Autodesk Navisworks Manage происходит уменьшение размера 3D-модели в 100 и более раз

(при этом сохраняются необходимые данные), что позволяет использовать менее мощное оборудование при создании ИМ (рисунок 3). Для просмотра созданных ИМ предлагается использовать бесплатный программный комплекс Autodesk Navisworks Freedom (рисунок 4).

Экономическая выгода предлагаемой технологии становится очевидной если сравнить стоимость лицензий на комплексы ПО Leica Cyclone, Autodesk AutoCAD и SolidWorks, Autodesk Navisworks. На момент написания статьи их стоимость составляла около 22 000\$ и 11 000\$ соответственно.

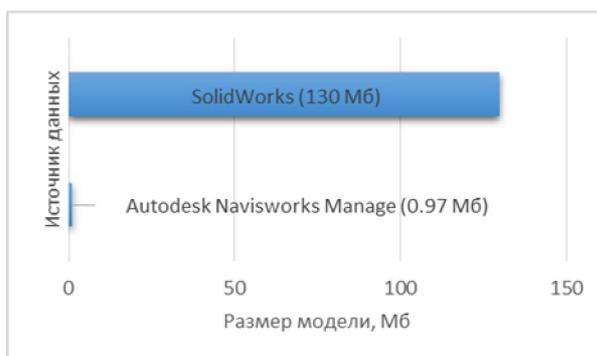


Рисунок 3. – Изменение размера 3D-модели при экспорте из пакета SolidWorks в Autodesk Navisworks Manage.

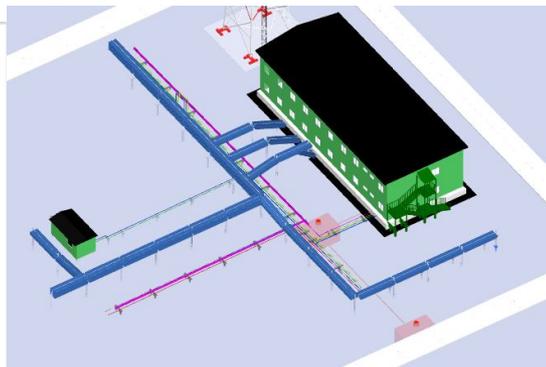


Рисунок 4. – Информационная модель в программном комплексе Autodesk Navisworks Freedom.

### Заключение

Предложенная технология позволяет оптимизировать процесс векторизации и интеграции в ГИС данных НЛС, а также уменьшить его стоимость. Разработанная схема, по сравнению со стандартной, предоставляет большее количество вариантов экспорта данных, адаптируя их непосредственно для применения в ГИС.

Разработанные алгоритмы передачи данных между различными программными пакетами позволяют повысить скорость создания информационных моделей, а также снизить системные требования к используемому оборудованию.

### Список литературы

1. Наземное лазерное сканирование / В. А. Середович, А.В. Комиссаров // Новосибирск: СГГА. – 2009. – [С. 232-261].
2. Расширение возможностей Autodesk 3ds Max для импорта данных лазерной локации / А. А. Маслаков // Москва: ВИНТИ. – 2007. – №6. – [С. 140-147].
3. 3D ГИС [Электронный ресурс] [http://neolant.ru/technologies/3D\\_GIS](http://neolant.ru/technologies/3D_GIS).
4. SolidWorks 2011 на примерах / Н. Ю. Дударева, С. А. Загайко // СПб.: БВХ-Петербург. – 2012. – [С. 496].

## РАЗРАБОТКА ЭФФЕКТИВНОЙ СИСТЕМЫ ВОЗБУЖДЕНИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА ДЛЯ ГАЗОАНАЛИЗА

*Д.В. Петров, аспирант*

*Институт мониторинга климатических и экологических систем СО РАН, 634055,  
г.Томск, пр. Академический, 10/3, тел.(3822)-492-024*

E-mail: [dpetrov@imces.ru](mailto:dpetrov@imces.ru)

Спонтанное комбинационное рассеяние света (СКР) является одним из наиболее быстро развивающихся направлений молекулярной спектроскопии, которое активно внедряется в самые различные области науки и техники. Метод спектроскопии СКР обладает рядом преимуществ среди которых, в первую очередь, строгая индивидуальность регистрируемых сигналов, возможность одновременного детектирования всех молекулярных компонентов газовой среды с помощью одного лазера с фиксированной длиной волны, оперативность получения результата и пр. Благодаря этому, данный метод хорошо зарекомендовал себя при работах с жидкими и твердыми средами и в настоящее время приборы на основе этого метода активно используются в медико-биологических и фармацевтических исследованиях, химических производствах, экологическом контроле водных сред, а также входят в состав систем контроля при производстве ряда полупроводниковых материалов, органических волокон и пленок [1, 2]. При работе с газовыми средами данный метод такого развития не получил, по причине низких сечений рассеяния и малой плотности молекул в анализируемом объеме, что негативно сказывается на итоговом соотношении сигнал/шум и, соответственно, осложняет задачу анализа.

Преодолеть задачу малой интенсивности сигналов СКР в газовой среде возможно путем увеличения интенсивности возбуждающего излучения за счет использования более мощного лазера. Однако такой подход не всегда является подходящим, поскольку мощные лазеры, как правило, являются дорогостоящими. Альтернативным решением данной проблемы является более эффективное использование лазерного луча. Подобным примером является применение для возбуждения СКР специальных оптических систем обеспечивающих многократное прохождение лазерного луча через малый рассеивающий объем. С этой точки зрения перспективной выглядит многопроходная оптическая система, описанная в работе [3]. Данная система состоит из двух одинаковых сферических зеркал  $M_1$  и  $M_2$  имеющих общий центр кривизны обозначенный  $c$  (см. рис. 1а). Падающий лазерный пучок фокусируется линзой в точку, слегка смещенную в сторону от точки  $c$  и попадает на зеркало  $M_2$ . После отражения от этого зеркала пучок фокусируется в точку расположенную по другую сторону от точки  $c$ , затем падает на зеркало  $M_1$ . Этот процесс многократно повторяется, и число повторений определяется размерами зеркал и диаметром лазерного луча. Важной особенностью данной оптической системы является тот факт, что лазерный луч всегда фокусируется и пересекается в двух точках, а его движение осуществляется в одной плоскости. Данное обстоятельство позволяет эффективно проецировать с помощью простого объектива одну из формирующихся лазерных перетяжек на щель спектрального прибора, расположенную в этой же плоскости. Результат моделирования данной оптической системы в программе ZEMAX показал, что для зеркал диаметром 20 мм и радиусом кривизны 100 мм при правильной юстировке можно получить до 24

проходов лазерного луча, диаметр которого 3 мм, т.е. по 12 проходов через каждую точку пересечения.

Основным недостатком описанной выше оптической системы является малое количество отражений лазерного луча между зеркалами. В этой связи данная система была модернизирована [4]. Было установлено, что рассогласование центров кривизны зеркал  $c1$  и  $c2$  путем наклона одного из них на определенный угол  $\gamma$  в плоскости движения лазерного луча приводит к значительному увеличению количества его проходов (см. рис. 1б). Оптимальная величина данного угла составляет  $\gamma = \alpha^2 / [2(\beta - 2\alpha)]$ , где  $\alpha = \arcsin(r/2R)$ ,  $\beta = \arcsin(R_0/R)$ , в которых  $r$  – радиус лазерного луча,  $R_0$  – размер зеркал,  $R$  – радиус кривизны зеркал. Проведенный математический анализ данной оптической системы показал, что при аналогичных параметрах зеркал возможно получить в 4 раза больше проходов лазерного луча. Аналогичный вывод был получен и при помощи компьютерного моделирования в программе ZEMAX.

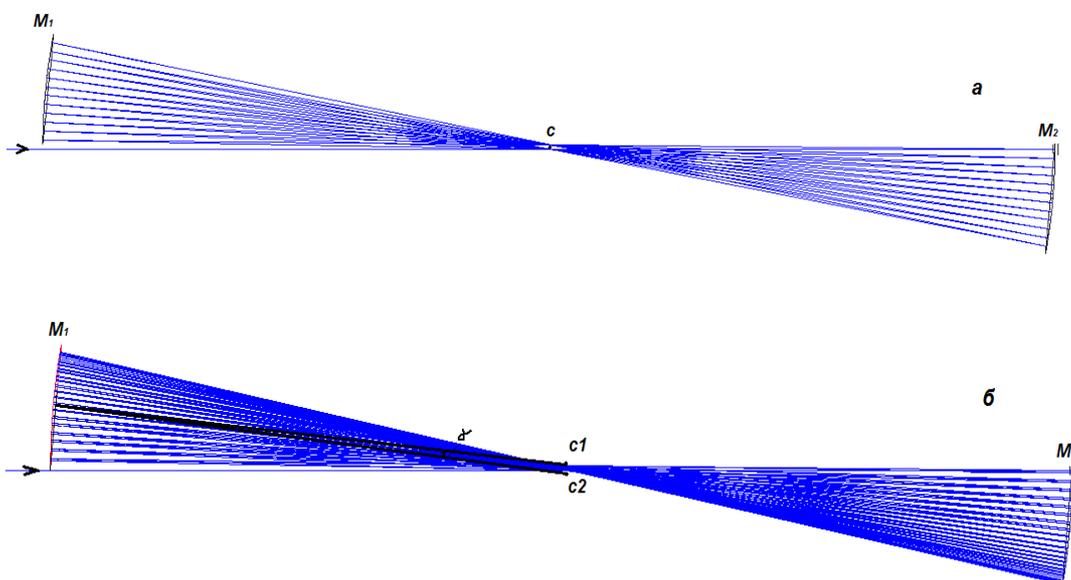


Рис. 1. Моделирование оптических систем возбуждения СКР.

Описанные выше схемы возбуждения СКР были поочередно использованы в составе разработанного в ИМКЭС СО РАН макета СКР-газоанализатора представленного в [5]. В результате регистрации спектров СКР атмосферного воздуха и сопоставления зарегистрированных интенсивностей Q-ветвей азота и кислорода было установлено, что использование разработанной схемы возбуждения дает увеличение интенсивностей примерно в 2,5 раза по сравнению с известной схемой. Некоторое несоответствие увеличения сигнала по сравнению с расчетным, вероятно, связано с ослаблением лазерного излучения на зеркалах которое может быть уменьшено путем использования зеркал с высоким коэффициентом отражения ( $> 99\%$ ) для данной длины волны.

**Список литературы:**

1. Lewis I.R., Edwards H.G.M. Handbook of Raman spectroscopy: from the research laboratory to the process line. – New York: Marcel Dekker, 2001. – 1049 p.
2. Ferraro J.R., Kazuo Nakamoto, Brown C.W. Introductory Raman spectroscopy. – San Diego: Academic Press, 2003. – 434 p.
3. Kiefer W., Bernstein H.J., Wieser H., Danyluk M. The vapor-phase Raman spectra and the ring-puckering vibration of some deuterated analogs of trimethylene oxide // J. Mol. Spectrosc. 1972. – V. 43. – N 3. – P. 393–400.
4. Булдаков М.А., Корольков В.А., Матросов И.И., Петров Д.В. Многопроходная оптическая система возбуждения спектров КР // Патент РФ № 2474796. Опубликовано 10.09.2012. Бюл. №25.
5. Булдаков М.А., Матросов И.И., Петров Д.В., Тихомиров А.А. СКР-газоанализатор для анализа природных и техногенных газовых сред // Оптика атмосферы и океана. – 2012. – Т. 25. – № 2. – С. 152-157.

**РАЗРАБОТКА АВТОМАТИЗИРОВАННОЙ УСТАНОВКИ ДЛЯ СИНТЕЗА  
НАНОЧАСТИЦ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ  
АБЛЯЦИИ ОБЪЕМНЫХ МИШЕНЕЙ В ЖИДКОСТИ**

*А.А. Смагулов, И.Н. Лапин, н.с.*

*Томский государственный университет,  
634050, г. Томск, пр. Ленина, 36, тел. (3822)-531-591*

E-mail: [amanjol1989@mail.ru](mailto:amanjol1989@mail.ru)

В работе представлена экспериментальная установка для синтеза наночастиц Au, Ag и Pt в водных растворах методом лазерной абляции объемных металлических мишеней. В качестве мишеней использовались пластины с чистотой металлов не ниже 99,5 %, растворителя – свежеприготовленная дистиллированная вода. Абляция проводилась в цилиндрических стеклянных емкостях.

В качестве источника излучения использовался импульсный Nd:YAG лазер LS-2132UTF (LOTIS ТП). Предварительные эксперименты позволили выбрать оптимальную длину волны для абляции всех материалов одним источником. Поскольку образовавшиеся в замкнутом объеме жидкости наночастицы могут вновь вернуться в лазерный пучок вследствие конвективного движения, при наличии поглощения на длине волны лазерного излучения они испытывают вторичное взаимодействие с излучением. Это приводит к ослаблению мощности лазерного излучения в области мишени, снижению эффективности и изменению функции распределения частиц по размерам по мере облучения. Плазмонное поглощения наночастиц Ag и Au лежит в области 410 и 530 нм, соответственно, поэтому было выбрано излучение основной гармоники лазера – 1064 нм. Оно не поглощается и минимально рассеивается образующимися наночастицами.

Лазер генерировал импульсы длительностью 6 нс в частоте до 15 Гц с энергией до 160 мДж. Каждый оптический элемент вводил потери мощности порядка 10%. Общая длина оптического пути от лазера до делительной призмы составила 1,6м. Измерения мощности производились высокочувствительным

термоэлектрическим датчиком малой мощности OPHIR 12A. Энергия поступающая непосредственно на образцы мишени составляла порядка 0,45 Вт.

Созданная установка (рисунок 1) позволяет получать воспроизводимые от партии к партии водные дисперсии наночастиц платины, серебра и золота со средним диаметром  $\sim 7, 10, 25$  нм, соответственно. Дисперсии могут быть дополнительно стабилизированы высокомолекулярными ПАВ (поливинилпирролидон – E1201, полиэтиленгликоль –E1521). Для концентраций наночастиц в дисперсии 50 мг/л скорость наработки составляет до 0,2 л/час.

Проточная система – необходимое решение для получения большого количества наночастиц и дальнейшего их применения в косметологии, химии, медицине и легкой промышленности. При увеличении концентрации наночастиц в коллоидном растворе, его поглощение будет расти. Соответственно сигнал излучения, фиксируемый кремниевым фотодиодом, проходящий через раствор от светодиода, будет уменьшаться. Уменьшение тока на фотодиоде приводит в действие насос подачи раствора. Для реализации установки необходимо рассчитать скорость подачи исходного раствора для поддержания стабильной концентрации коллоидного раствора. Устройство для получения коллоидного раствора наночастиц серебра в жидкости методом лазерной абляции.

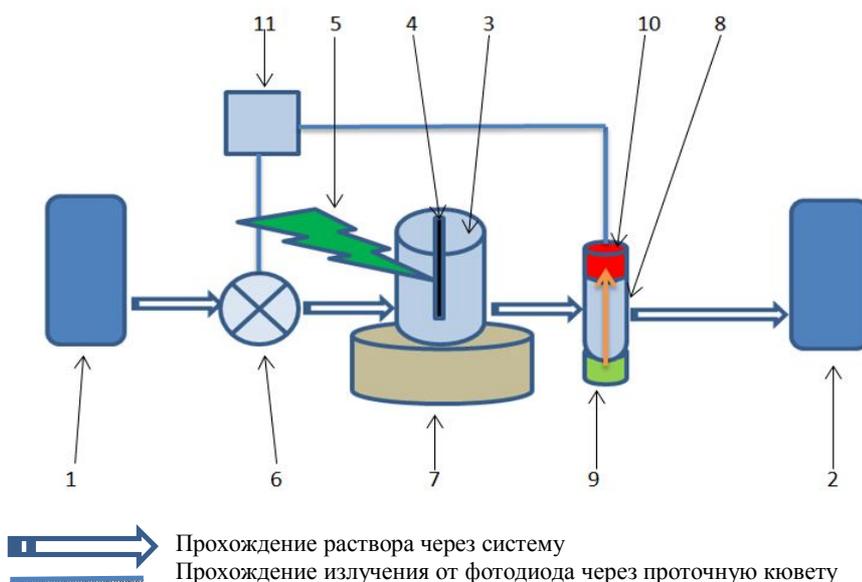


Рисунок 1 - Схема проточной установки. 1 - резервуар с исходным раствором (вода, этанол), 2 – резервуар с готовым раствором (коллоидный раствор наночастиц серебра), 3 – прозрачная кювета для абляции, 4 – твердотельный материал для абляции (металлическое серебро), 5 – падение лазерного излучения на образец, 6 - перистальтический насос (насос для жидкости с регулировкой скорости), 7 – магнитная мешалка для получения однородного раствора в кювете, 8 – проточная кювета с двумя прозрачными противоположными стенками для контроля концентрации раствора, 9 - светодиод с длиной волны излучения подобранной в максимум длины поглощения раствора (максимум поглощения раствора серебра 400 нм), 10 – кремниевый фотодиод регистрирующий прохождение излучения через раствор от светодиода, 11 – блок управления скорости насоса в зависимости от показаний фотодиода.

Устройство для получения коллоидного раствора наночастиц серебра в жидкости методом лазерной абляции включает в себя блок питания, источник излучения, проточную кювету, оснащенную окнами для светопропускания, устройство регистрации прошедшего излучения, насос. В качестве источника

лазерного излучения для абляции может быть использован импульсный лазер с подходящими параметрами. В качестве источника излучения используется полупроводниковый диод с длиной волны излучения на 400 нм, что позволяет инспектировать изменение интенсивности поглощения раствора. Максимум поглощения раствора наночастиц серебра находится на длине волны 398 нм. Устройство регистрации прошедшего излучения от светодиода, состоящее из фотоприемника и усилителя с регулируемым коэффициентом усиления, подключено к насосу с возможностью настройки порога срабатывания на заданную концентрацию раствора путем изменения регулировочного резистора. Во время работы установки происходит медленное движение раствора через кювету регистрации для определения реальной концентрации раствора. Раствор с коллоидным серебром вытекает из кюветы синтеза самотеком. При достижении заданного порога концентрации устройство подает сигнал на включение перистальтического насоса и увеличивает скорость потока исходного раствора в кювету синтеза. При регистрации уменьшения концентрации растворенных частиц происходит отключение насоса. Установка позволяет автоматизировать процесс получения коллоидного раствора наночастиц серебра в заданном диапазоне концентрации.

Изобретение относится к технике лабораторных исследований процессов получения наночастиц металлов в жидкости. Полученные растворы могут быть применены в химических, физических экспериментах и в медицине.

## **ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ОТОЖЖЕННЫХ В АТМОСФЕРЕ ВОДОРОДА И КИСЛОРОДА КРИСТАЛЛОВ ВОЛЬФРАМАТА ЦИНКА.**

*Каримбаев Ж.Т.*

*Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан*

Кристаллы вольфраматов цинка являются перспективными сцинтилляторами. Они уступают по световому выходу наиболее эффективным на основе иодидов щелочных металлов, но они негигроскопичны, легко обрабатываются, могут быть получены наноразмерные кристаллы, имеют ряд интересных для практического использования свойств [1]. Кристаллы вольфраматов цинка, кадмия, свинца выпускаются и используются уже в больших количествах, например в рентгенографии. Основной недостаток этих кристаллов – сильная зависимость качества кристаллов от наличия в них примесей, от условий выращивания [2-4]. Дело в том, что кристаллы выращиваются из шихты, представляющей собою смесь окислов вольфрама и окислов цинка (свинца, кадмия). При плавлении соли имеет место испарение более легкоплавких компонентов. Поэтому выращенные кристаллы имеют заметную нестехиометрию, следовательно, большую собственную дефектность. Сложность в получении кристалла с высокой степенью стехиометрии делает невозможным получение повторяемости в их качестве. Коррекция степени стехиометрии кристалла может быть выполнена путем отжига кристаллов в различных газовых средах.

Настоящая работа посвящена изучению влияния термического отжига кристаллов  $ZnWO_4$  в атмосфере водорода и кислорода на их люминесценцию.

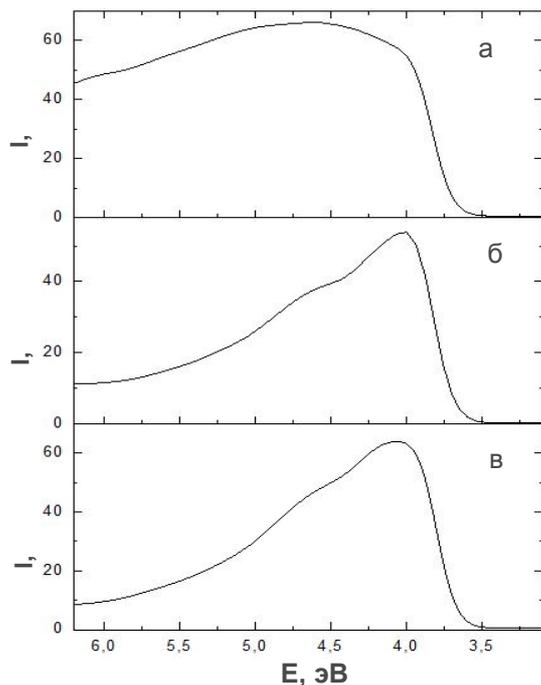


Рис.1. Спектр возбуждения люминесценции на полосе 2,6 эВ при 300 К, а -  $ZnWO_4$ , б -  $ZnWO_4$  отожженный в  $O_2$ , в -  $ZnWO_4$  отожженный в  $H_2$

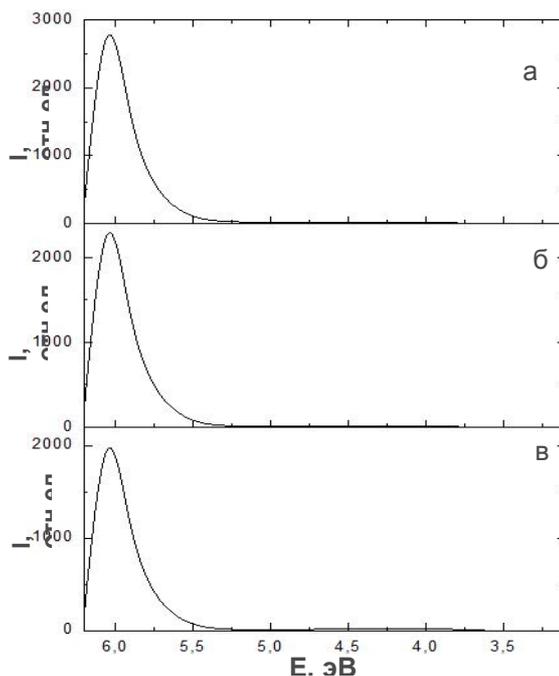


Рис.2. Спектр возбуждения люминесценции на полосе 3 эВ при 300 К, а -  $ZnWO_4$ , б -  $ZnWO_4$  отожженный в  $O_2$ , в -  $ZnWO_4$  отожженный в  $H_2$

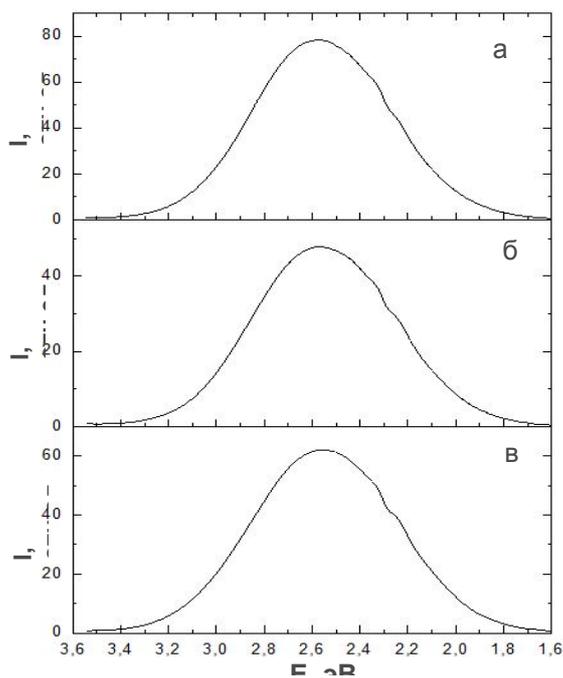


Рис.3. Спектр люминесценции при возбуждении излучением в 4,1 эВ при 300 К, а -  $ZnWO_4$ , б -  $ZnWO_4$  отожженный в  $O_2$ , в -  $ZnWO_4$  отожженный в  $H_2$

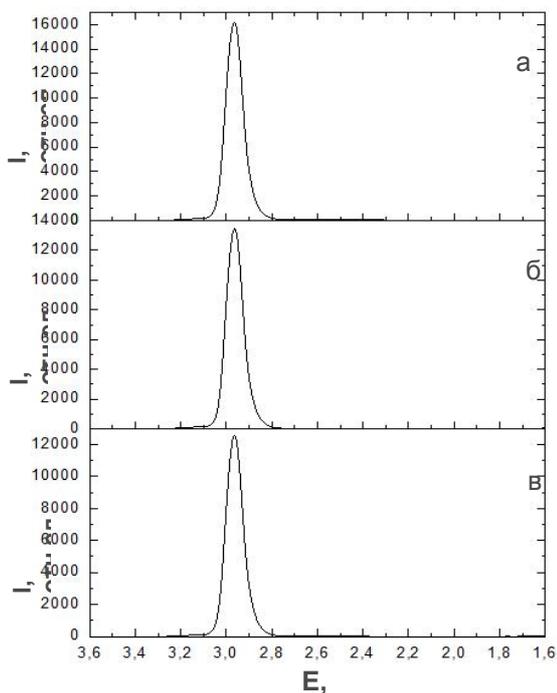


Рис.4. Спектр люминесценции при возбуждении излучением в 5,9 эВ при 300 К, а -  $ZnWO_4$ , б -  $ZnWO_4$  отожженный в  $O_2$ , в -  $ZnWO_4$

Монокристаллы вольфраматов цинка выращивались в Институте сцинтилляционных материалов НАН Украины (Харьков) методом Чохральского на воздухе с последующей термообработкой для снятия возникающих при выращивании напряжений. Образцы готовились путем выкалывания из моноблока. После этого образец нагревался в атмосфере водорода или кислорода и медленно охлаждался. Очевидно, при такой обработке концентрация вошедшей примеси по глубине должна сильно различаться. Поэтому для установления влияния термического отжига кристаллов  $ZnWO_4$  в атмосфере водорода и кислорода на фотолюминесценцию образцы готовились следующим образом. Обработанные образцы раскалывались на две части параллельно обработанной поверхности. Измерялись характеристики с двух сторон каждого кристалла. Было установлено, что измеряемые характеристики каждого кристалла, измеренные с двух сторон были различны. Измеренные с одной стороны характеристики были подобны измеренным для неотожженного кристалла. С другой стороны – различались, очевидно, из-за обработки.

Были измерены спектры фотовозбуждения и фотолюминесценции кристаллов не подвергавшихся отжигу, отожженных в атмосфере водорода и кислорода. Измерения были выполнены с использованием спектрофлуориметра СМ 2203. Прибор обеспечивал возможность измерения спектров возбуждения и свечения в диапазоне 200...820 нм.

Результаты исследований спектров свечения и возбуждения представлены на рис. 1-4. Анализ представленных результатов исследований позволило выявить следующие закономерности. Оптически возбуждается два характерных для всех кристаллов спектра люминесценции. Люминесценция первого типа имеет вид широкой полосы в диапазоне 1,6...3,6 эВ с максимумом на 2,6 эВ с полушириной, равной 0,72 эВ. Люминесценция второго типа имеет вид узкой полосы с максимумом на 2,95 эВ с полушириной, равной 0,12 эВ.

Люминесценция на 2,6 эВ возбуждается излучением в широком спектральном диапазоне от 6,2 до 3,6 эВ. Люминесценция на 2,95 эВ возбуждается излучением в узком спектральном диапазоне от 6,2 до 5,4 эВ.

Как следует из представленных результатов исследований вид спектров люминесценции не зависит от режимов отжига кристаллов. В не отожженных и в отожженных в атмосфере кислорода и водорода кристаллов  $ZnWO_4$  спектры совершенно подобны. Обнаружено одно различие. Спектры возбуждения люминесценции на 2,6 эВ не отожженных и в отожженных в атмосфере кислорода и водорода кристаллов явно различаются. Различие в области 3,5...4,5 эВ очевидно связано с тем, что в этой области люминесценция возбуждается при поглощении излучения с энергией квантов меньших ширины запрещенной зоны, то есть при создании околоримесных электронных возбуждений. Плавное снижение эффективности возбуждения с ростом энергии возбуждающих квантов выше 4,5 эВ может быть связано с появлением новой фазы на поверхности кристалла при его термической обработке в газовой атмосфере. Хорошее соответствие спектров возбуждения кристаллов  $ZnWO_4$ , отожженных в атмосфере водорода и кислорода является, по-видимому, свидетельством того, что такие активные элементы как водород и кислород входят в кристалл примерно в одинаковых количествах вне зависимости от какой из них является доминирующим при обработке.

### Список литературы

1. Атрощенко Л.В., Бурачас С.Ф., Гальчинецкий Л.П. и др. Кристаллы сцинтилляторов и детекторы ионизирующих излучений на их основе.- Киев.: Наукова думка, (1998), 310 с.
2. Кушниренко И.Я., Мороз З.Т., Нагорная Л.Л. и др Влияние примесей на собственную люминесценцию монокристаллов вольфрамата кадмия // Украинский физический журнал (1992) т.37 №7 976-982 с.
3. Kobayashi M., Usuki Y., Ishii M., Itoh M. Modification of scintillation of  $\text{CdWO}_4$  by doping with different ions. // Radiation Measurements, 38, (2004), p.375-379.
4. Zorenko Yu., Limarenko L., Konstankevych I., Pashkovsky M., Moroz Z., Solsky I., Grinev B., Nekrasov V., Borodenko Yu. Scintillation characteristics of the single crystalline  $\text{CdWO}_4$  and  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  compounds doped with mercury-like ions // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. 2000, v.3, №2, p.207-212.

## ИМПУЛЬСНАЯ КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛОВ $\text{YLiF}_4$

*Бихерт Е.В.*

*Евразийский Национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан*

Кристаллы  $\text{YLiF}_4$ , легированные ионами редких земель, являются перспективными материалами для создания на их основе активных оптических сред и сцинтилляторов с высоким световым выходом. Одной из основных характеристик оптических материалов является их стойкость к действию радиации, поскольку потеря прозрачности кристаллов из-за наведения центров окраски может приводить к деградации их спектрально-кинетических параметров.

В настоящей работе приведены результаты исследований импульсной люминесценции кристаллов  $\text{YLiF}_4$ .

Исследовались неактивированные “чистые” и легированные  $\text{Nd}^{3+}$  кристаллы  $\text{YLiF}_4$ , выращенные в ЗАО «ИНКРОМ». Образцы для исследований вырезались из монокристаллов под углом  $45^\circ$  к оптической оси кристалла С и затем полировались.

Возбуждение люминесценции производилось потоком электронов, источник излучения – сильноточный импульсный ускоритель, обеспечивающий генерацию потока с параметрами: средняя энергия электронов – 0,2 МэВ, длительность импульса – 10 нс, поглощенная кристаллом энергия за импульс –  $10^2$  Гр. Облучение и измерение люминесценции были проведены на импульсном оптическом спектрометре с наносекундным временным разрешением в температурном интервале 15 – 300К.

На рис. 1. приведены спектры импульсной катодолюминесценции (ИКЛ), измеренные с 10 нс задержкой по отношению к моменту окончания действия импульса электронов в кристаллах  $\text{YLiF}_4$  неактивированных (образец 1 и 2) и в кристалле  $\text{YLiF}_4$ , активированном примесью неодима (образец 3). Спектр ИКЛ исследуемых кристаллов  $\text{YLiF}_4$ , состоит при 15 К из двух полос с максимумом на 4,3 и 3,2 эВ с полушириной 0,9 эВ каждая. Соотношение между полосами зависит от предыстории образца (степени его исходной чистоты) и увеличивается в пользу

длинноволновой полосы при введении в кристалл примеси неодима. На этом же рисунке приведен спектр стационарной рентгенолюминесценции неактивированных кристаллов  $\text{YLiF}_4$  при 4 К по данным [1]. Сравнение полученных нами результатов с данными Хейса свидетельствует о том, что длинноволновая полоса в спектре ИКЛ обусловлена свечением примеси  $\text{TR}^{3+}$ , присутствующей в исследуемых нами неактивированных кристаллах, а коротковолновая полоса, как и в экспериментах Хейса, обусловлена автолокализованными экситонами.

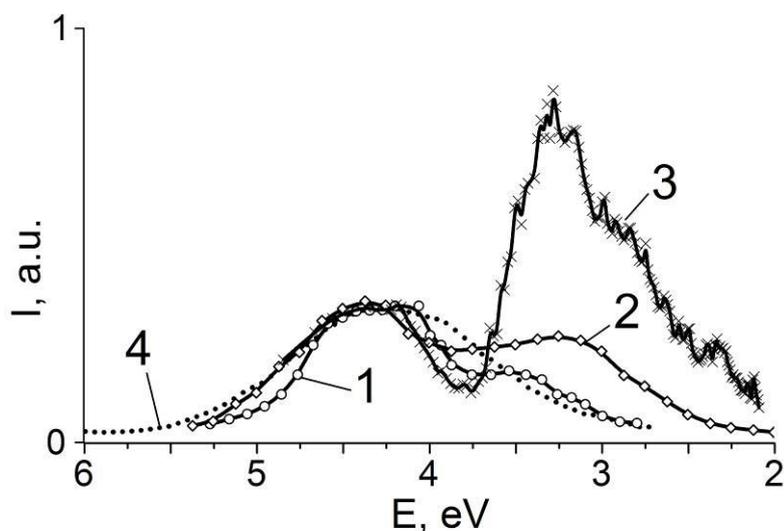


Рис. 1. Спектры ИКЛ, измеренные при 15 К с 10 нс временной задержкой, кристаллов  $\text{YLiF}_4$  различной предыстории: неактивированные кристаллы  $\text{YLiF}_4$  (1, 2), кристалла  $\text{YLiF}_4$ -2 мол% Nd (3) и спектр рентгенолюминесценции кристалла  $\text{YLiF}_4$  при 4 К (4) по [1].

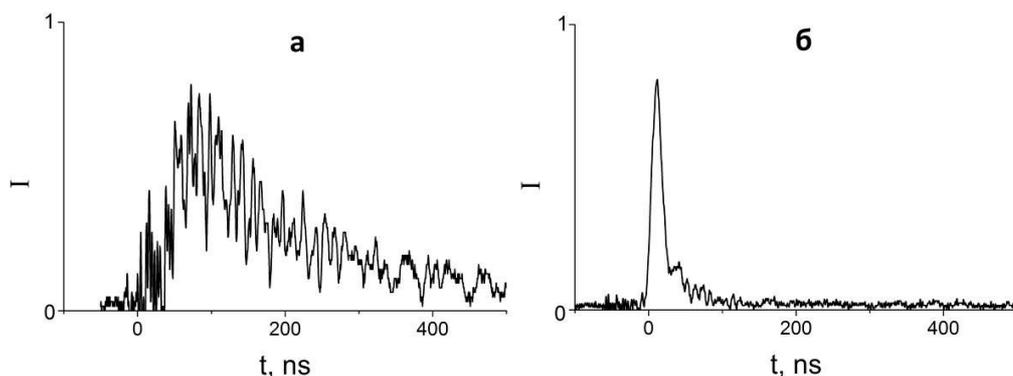


Рис. 2. Кинетики релаксации ИКЛ в максимуме полосы на 4,4 (а) и 3,2 эВ (б) при 15 К.

О разной природе наблюдаемых нами полос на 4,3 и 3,2 эВ в спектре ИКЛ свидетельствует отличие в кинетиках разгорания ИКЛ в этих полосах (рис. 2). Представленные результаты свидетельствуют о безынерционном разгорании свечения в области 3 эВ. Свечение в области 4,3 эВ является инерционным,

величина характеристического времени разгорания равна 40 нс при 15 К и уменьшается до 25 нс при 200К.

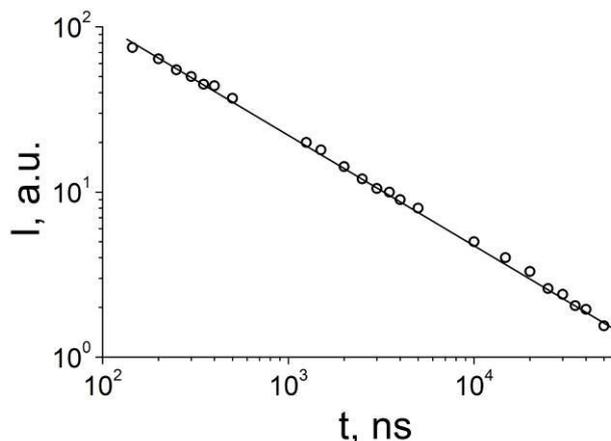


Рис. 3. Зависимость интенсивности свечения в полосе на 4,4 эВ от времени затухания при 80К.

Зависимость интенсивности люминесценции в области 4,4 эВ от времени затухания при 80 К носит, как нами установлено, бимолекулярный характер и имеет вид прямой линии в координатах  $\lg J = f(\lg t)$  (рис. 4).

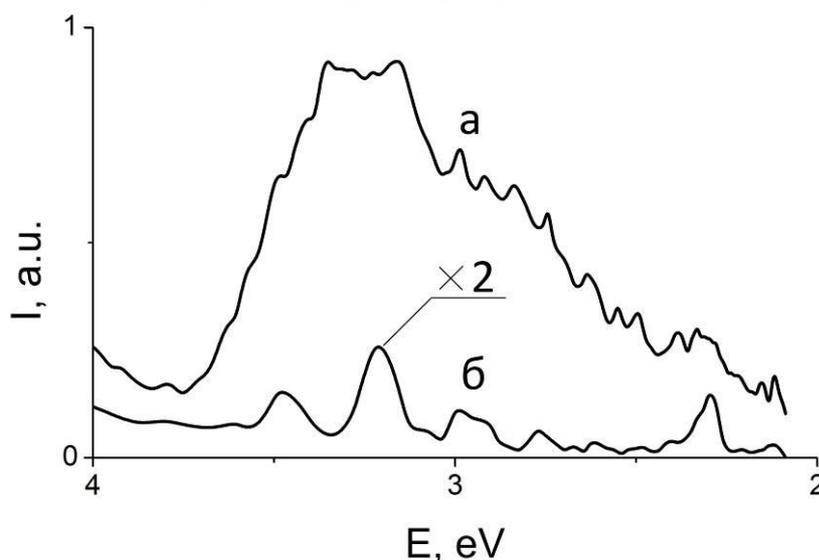


Рис. 4. Спектр ИКЛ кристалла YLiF<sub>4</sub> 2 моль% Nd, измеренный при 15 К через 10 нс (а) и 200 нс (б) после окончания действия возбуждающего импульса.

Спектры люминесценции всех исследуемых нами кристаллов YLiF<sub>4</sub> (неактивированных и активированных), измеренные с миллисекундной задержкой, представляют собой совокупность узких полос свечения в области 2 – 3,8 эВ, принадлежащих различным излучательным переходам на ионе Nd<sup>3+</sup>. Для примера, на рис 4 представлен фрагмент спектра ИКЛ, измеренного с различным временным разрешением, кристалла, активированного неодимом. Как показали проведенные нами исследования, соотношение интенсивностей этих полос в активированных кристаллах зависит от кристаллографических направлений кристалла относительно оси наблюдения и от температуры кристалла при облучении.

Проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы. Импульсная катодолюминесценция кристаллов  $\text{YLiF}_4$  имеет в своем спектре две коротковременные полосы с максимумами на 4,3 и 3,2 эВ с полушириной 0,9 эВ каждая. Вид коротковременного спектра не зависит от наличия в кристалле примеси неодима, но соотношение между полосами меняется в пользу полосы на 3,2 эВ. Полоса с максимумом на 4,3 эВ вероятно обусловлена автолокализованными экситонами. Излучательные переходы на ионе  $\text{Nd}^{3+}$  проявляются в виде совокупности узких полос свечения в области 2 – 3,8 эВ в спектрах, измеренных с миллисекундной задержкой после возбуждения.

Облучение потоками электронов при 15К чистых содержащих примесь Nd кристаллов  $\text{YLiF}_4$  сопровождается наведением в них центров окраски, приводящих к появлению полос поглощения на 2,1 и 3,7 эВ и слабо разрешенной полосе на 3 эВ. Вид спектров дополнительного поглощения, наведенного в чистых и легированных кристаллах подобен. Наведенные центры имеют различную структуру.

#### Список литературы

1. Hayes W., Yamaga M., Robbins D., Cockayne V. Optical detection of exciton EPR in  $\text{LiYF}_4$ // Phys.C: Solid St. Phys/ 13, L1011 (1980)
2. Лисицын В. М., Бихерт Е. В., Корепанов В. И., Акылбеков А. Т., Рейтеров В. М. Стабильность наведенных при низких температурах центров окраски в кристаллах  $\text{LiYF}_4$  // Известия вузов. Физика. - 2012 - Т. 55 - №. 6/2 - С. 107-111

### ИМПУЛЬСНАЯ КАТОДО- И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ЛЕГИРОВАННЫХ ОКИСЛАМИ МЕТАЛЛОВ КРИСТАЛЛОВ LiF

*Касымканова Р.Н.*

*Евразийский Национальный университет им. Л.Н.Гумилева, Астана, Казахстан  
kasim\_rai@mail.ru*

**Аннотация.** Исследована катодо- и фотолюминесценция кристаллов LiF, активированных окислами поливалентных металлов  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , с помощью методов импульсной спектроскопии с наносекундным временным разрешением при возбуждении кристалла импульсами электронов при  $T=15\text{K}$ .

#### Введение

Легированные кристаллы LiF широко используются в качестве дозиметров и сцинтилляторов [1]. Высокий энергетический выход свечения, высокая радиационная стойкость материалов, низкий радиационный фон и высокая плотность этих материалов обеспечивают возможность регистрации излучения в относительно малых объемах, делают их перспективными в применении в физике высоких энергий и ядерной медицине [2]. Особый интерес представляют кристаллы с поливалентными ионами примеси. Выращиваются такие кристаллы на воздухе. Поэтому вместе с ионами активатора в кристалл входят кислород и водород в различных модификациях.

При целенаправленном введении примесей поливалентных катионов в матрицу ЦГК в систему также входят кислородно – водородные центры. Например, при введении в матрицу LiF:Mg примеси  $Ti^{4+}$ , было установлено, что в состав полученного материала кроме  $Ti^{4+}$  (захватывающего один или два электрона) входят ионы  $O^{2-}$  и  $OH^-$  [3].

Установлено, что при введении кислородосодержащих примесей в кристалл образуются центры свечения со структурой  $O_2^-$ ,  $O^{2-} - V_a$  [4]. Сравнение спектров до и после температурного отжига ясно показали, что при высоких температурах имеет место преобразование  $O_2^-$  в ( $O^{2-} - V_a$ ) центры. Существуют ряд работ, посвященных исследованию влияния гидроксильных ионов  $OH^-$  на образования радиационных дефектов в ЦГК. Ионы гидроксила в ЦГК дают полосу поглощения в ИК области около  $2.8 \mu m$  [5].

В настоящей работе представлены результаты исследования влияния ионизирующей радиации на первичные кислородные центры в кристаллах LiF, активированных окислами металлов:  $Li_2O$ ,  $TiO_2$ ,  $Fe_2O_3$  с помощью методов импульсной катодлюминесценции с наносекундным временным разрешением при возбуждении кристалла потоками импульсов электронов (ИЭ) при  $T=15K$ . Возможность измерения с наносекундным разрешением позволяет изучать динамику радиационного образования дефектов.

Исследуемые кристаллы LiF- $Li_2O$  были выращены методом Стокбаргера во фторирующей атмосфере в Государственном оптическом институте (Санкт-Петербург); Кристаллы LiF-  $TiO_2$  и LiF-  $Fe_2O_3$  выращены на воздухе методом Чохральского в ИСМА НАН Украины (Харьков).

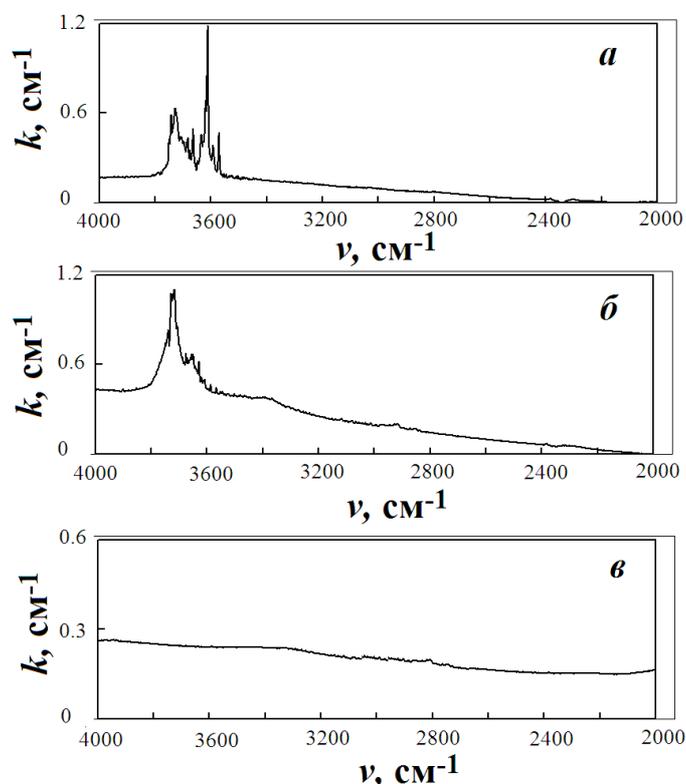


Рис. 1. ИК спектры поглощения необлученных кристаллов LiF-  $Fe_2O_3$  (а), LiF-  $TiO_2$  (б), LiF- $Li_2O$  (в) при  $T=300K$ .

Присутствие первичных дефектов в кристаллах наблюдалось с помощью спектров поглощения в инфракрасной (ИК) области, также методом фотолюминесценции в спектральном диапазоне 3.3 – 1.6 эВ во временном интервале  $10^{-9}$  –  $10^{-1}$  с, возбуждаемой излучением четвертой гармоники лазера Nd-GNY с энергией кванта равной 4.66 эВ и с длительностью импульса - 10 нс

### Результаты исследования

#### Анализ дорадиационных дефектов в кристаллах

На рисунке 1 представлены ИК спектры поглощений исследуемых кристаллов, измеренных при  $T=300$  К до облучения, где можно наблюдать полосы поглощения валентных колебаний свободных гидроксильных ионов ( $3720 \text{ см}^{-1}$ ) и различных комплексов  $\text{Me-nOH}$ , положение которых зависит от типа катиона активатора:  $\text{Fe-nOH}$  ( $3664 - 3573 \text{ см}^{-1}$ ),  $\text{Ti-nOH}$  ( $3675 - 3600 \text{ см}^{-1}$ ).

Кристалл  $\text{LiF-Li}_2\text{O}$  является прозрачным в ИК области. Концентрация свободных ионов  $\text{OH}^-$  были определены по формуле Смакулы (значение силы осциллятора равно 0.04) и не превышала  $10^{18} \text{ см}^{-3}$  [1].

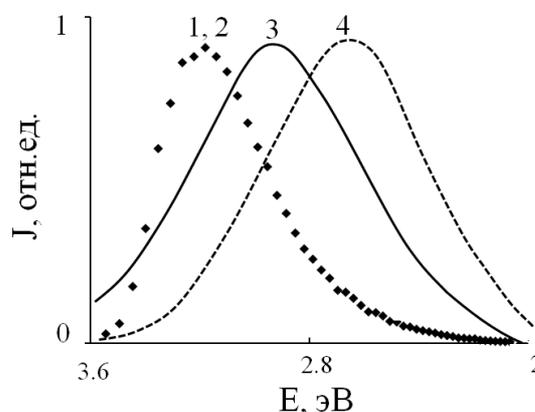


Рис.2 Спектры ИФЛ с временной задержкой 10 нс (1) и 10 мкс (2-4) не облученных кристаллов LiF, активированных:  $\text{Li}_2\text{O}$  (1, 2),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (1, 3),  $\text{TiO}_2$  (1, 4) при  $T=300$  К. Спектры нормированы.

В спектрах ИФЛ необлученных кристаллов при 300К проявляются полоса короткоживущего компонента на 3 эВ и монополоса долгоживущего компонента с максимумом на 2.6 – 3 эВ, положение максимума которого определяется типом активатора (Рис. 2).

Таким образом, независимо от метода выращивания (во фторирующей атмосфере или в воздухе) во всех исследуемых кристаллах присутствуют  $\text{O}^{2-}$  ионы и активаторные комплексы  $\text{Me-nO}^{2-}$  (Me: Ti, Fe, Li), возбуждаемые на 3 эВ и в области 3 – 2.6 эВ соответственно. Предполагается, что в излучательных центрах  $\text{Me-nO}^{2-}$  катион – активатор определяет спектральные положения полос, а введенные гидроксильные ионы влияют на вероятность излучательного перехода [1].

#### Влияние ИЭ на исходные дефекты и импульсная катодолюминесценция кристаллов

Кристаллы были предварительно облучены электронами со средней энергией 250 кэВ с временной задержкой равной 10нс в интервале поглощенных доз от 10 до  $10^5$  Гр при  $T=200$ К. С ростом поглощенной дозы в ИК спектрах кристаллов  $\text{LiF-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{LiF-TiO}_2$  наблюдается падение интенсивности полос поглощения,

приписываемых  $\text{OH}^-$  и  $\text{Me-nOH}^-$ , что свидетельствует о разрушении этих дефектов [6]. Одновременно в этих кристаллах образуется новый активаторный центр свечения, который проявляется в виде тонкой электронно-колебательной структуры (ЭКС) в спектрах импульсной катодолюминесценции (ИКЛ), измеренных при  $T=15\text{K}$ , предварительно облученных при  $T=200\text{K}$  образцов. В рисунке 3 показаны спектры наносекундного компонента ИКЛ этого центра. Как видно из рисунка, ЭКС состоят из восьми узких эквидистантных полос, расстояние между которыми равно  $0.12 - 0.15$  эВ. Поскольку значение энергии локальных колебаний близко к энергии колебаний молекулярного иона кислорода в ЦГК, наблюдаемые ЭКС характерны для молекулярных центров  $\text{O}_2^-$ . При  $15\text{K}$  тонкая структура каждой колебательной полосы имеет три эквидистантные полосы с разницей энергии  $\sim 0.03$  эВ. Такие тонкие структуры были также обнаружены в излучательных спектрах молекул  $\text{O}_2$  и  $\text{Se}_2$  и в других ЦГК [7].

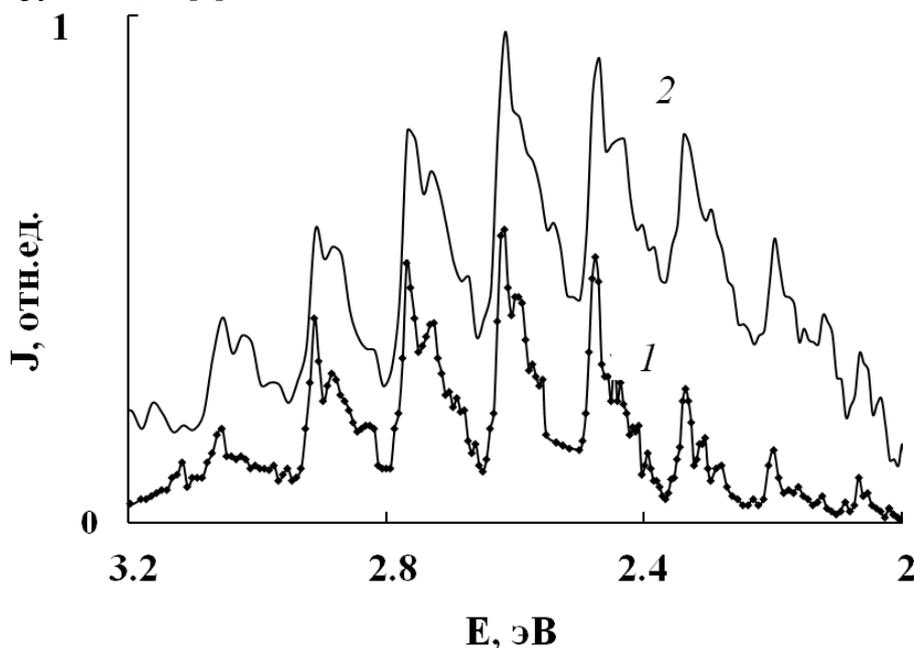


Рис.3 Спектры ИКЛ, измеренные при  $T=15\text{K}$  с временной задержкой 10 нс, предварительно облученных при  $T=200\text{K}$  кристаллов  $\text{LiF-TiO}_2$  (1) и  $\text{LiF-Fe}_2\text{O}_3$  (2).

На рисунке 4 показаны зависимости интенсивностей ЭКС ионов  $\text{O}_2^-$  от величины дозы облучения для кристаллов  $\text{LiF-TiO}$  с разной концентрацией гидроксильных ионов. Как видно из рисунка интенсивность во всех кристаллах увеличивается до точки насыщения. Уровень точки насыщения поднимается с увеличением концентрации со активатора в кристалле. Заметим, что интенсивность свечения  $\text{O}_2^-$  образца 1 в  $\sim 4$  раза больше чем у образца 2. Поскольку концентрация  $\text{OH}^-$  также превышает в  $\sim 4$  раза в образце 1 чем в 2, можно утверждать что существует корреляция между количеством создаваемых молекулярных ионов  $\text{O}_2^-$  и концентрацией гидроксильных ионов в кристаллах.

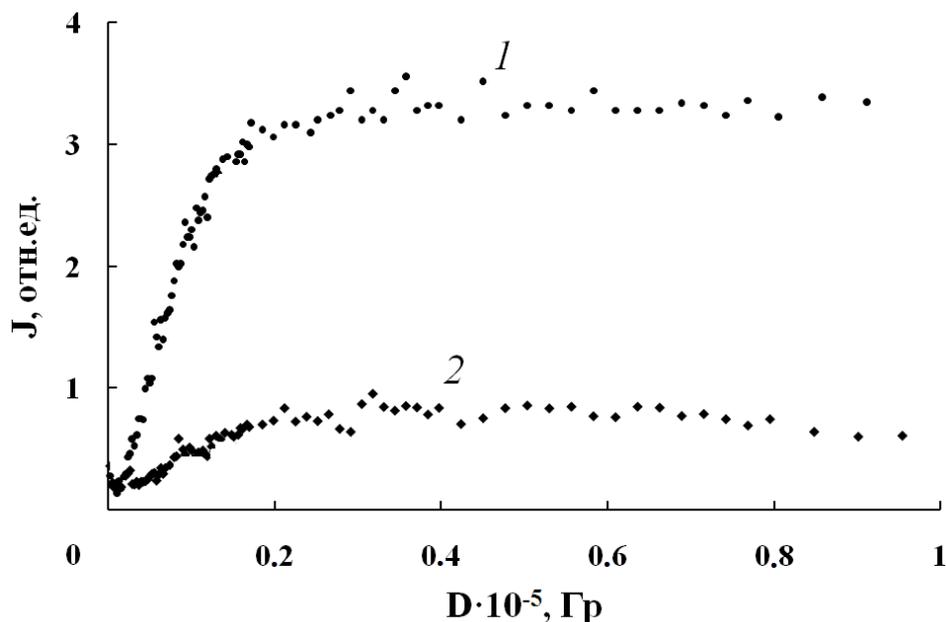


Рис. 4 Зависимость интенсивностей свечения ИКЛ при  $T=15\text{K}$  короткоживущего компонента, от величины поглощенной дозы в кристаллах  $\text{LiF-TiO}_2$ , содержащих разные концентрации гидроксильных ионов. Концентрация  $\text{OH}^-$  в кристалле 1 в  $\sim 4$  раза больше чем в 2.

В кристаллах  $\text{LiF-Li}_2\text{O}$ , которые не содержат гидроксильных ионов, колебательная структура  $\text{O}_2$  не проявляется.

#### Выводы

1. Введение в кристалл LiF поливалентных примесей в виде окислов при выращивании на воздухе приводит к образованию в кристаллах дефектов, имеющих вид комплекса  $\text{Me-nO}^{2-}$ .

2. Облучение кристаллов LiF, активированных поливалентными примесями, вводящие в виде окислов при выращивании на воздухе приводит к образованию молекулярных ионов кислорода.

#### Список литературы

1. L.A. Lisitsyna, L.N. Trefilova, V.M. Lisitsyn, V.I. Korepanov, A.K. Dauletbekova. Radiation transformation of oxygen-containing impurity in LiF crystals doped by different polyvalent cations. Journal Physica Status Solidi (c), 10, № 2, с. 263–267 (2013).
2. Л. А. Лисицына, В. И. Корепанов, В. М. Лисицын, А. Е. Елисеев, Н. Н. Тимошенко, А. К. Даулетбекова. Активаторная катодолуминесценция кислородсодержащих кристаллов LiF. Оптика и спектроскопия, 110, № 4, с. 568–573 (2011).
3. И.Кудрявцева, А.Лущик, А.И.Непомнящих, Ф.Савихин, Е.Васильченко, Ю.Лисовская. Термостимулированная и фотостимулированная люминесценция в монокристаллах LiF:Mg, Ti, облученных ионами и вакуумным ультрафиолетом. ФТТ, 50, № 9 (2008).
4. F.Zehani and M.Seibais. UV-visible emission of  $(\text{O}^{2-} - \text{F}^+)$  centers in KBr. Cryst. Res. Technol, 11, P.1123-1125 (2007).
5. E. Gustin, A.Bouwen, and D. Schoemaker, Phys. Rev. B. 61, 6 (2000).

6. Л.А. Лисицына, Р.Н. Касымканова, Д.Б. Есильбаев, А.К. Даулетбекова. Влияние поливалентных ионов металла на процессы создания радиационных дефектов в кристаллах LiF. ФТТ, 55, № 5, с. 953-957 (2013).
7. M. Ikezawa, J. Rolfe, J. Chem. Phys. 58, P. 2024 (1973).

Научное издание

# ВЫСОКИЕ ТЕХНОЛОГИИ В СОВРЕМЕННОЙ НАУКЕ И ТЕХНИКЕ

Сборник научных трудов  
II Всероссийской научно-технической конференции молодых  
ученых, аспирантов и студентов с международным участием  
«Высокие технологии в современной науке и технике»

ВТСНТ - 2013

В двух томах

**Том 1**

**Издано в авторской редакции**

Компьютерная верстка *Н.В. Мартюшев*  
*В.В. Герасименко*

**Отпечатано в Издательстве ТПУ в полном соответствии  
с качеством предоставленного оригинал-макета**

Подписано к печати 30.03.2013 Формат 60x84/16. Бумага «Снегурочка».  
Печать XEROX. Усл.печ.л. 42,1. Уч.-изд.л. 38,08.  
Заказ 200. Тираж 200 экз.



Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
Система менеджмента качества  
Издательства Томского политехнического университета сертифицирована  
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту BS EN ISO 9001:2008



**ИЗДАТЕЛЬСТВО**  **ТПУ** . 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30  
Тел./факс: 8(3822)56-35-35, www.tpu.ru