Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Национальный исследовательский Томский государственный университет
Томский государственный архитектурно-строительный университет
Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК

Сборник научных трудов
XIII Международной конференции студентов, аспирантов
и молодых ученых

Том 1. Физика

РОССИЯ, ТОМСК, 26 – 29 апреля 2016 г.

PROSPECTS OF FUNDAMENTAL SCIENCES DEVELOPMENT

XIII International Conference of students, graduate students
and young scientists

Volume 1. Physics

RUSSIA, TOMSK, April 26 – 29, 2016

Конференция проведена при финансовой поддержке
Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 16-32-10075.

Издательство Томский политехнический университет

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Национальный исследовательский Томский государственный университет
Томский государственный архитектурно-строительный университет
Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК

Сборник научных трудов
XIII Международной конференции студентов, аспирантов
и молодых ученых

Том 1. Физика

РОССИЯ, ТОМСК, 26 – 29 апреля 2016 г.

PROSPECTS OF FUNDAMENTAL SCIENCES DEVELOPMENT

XIII International Conference of students, graduate students
and young scientists

Volume 2. Physics

RUSSIA, TOMSK, April 26 – 29, 2016

Томск 2016

ПРОГРАММА ПОВЫШЕНИЯ КВАЛИФИКАЦИИ

Химический факультет и Институт дистанционного образования Томского государственного университета приглашает дипломированных специалистов пройти программу повышения квалификации

«МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ПЕРСПЕКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ БИОМЕДИЦИНСКОГО И ФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ»

Направление 04.03.01 Химия

Модульная структура обучения:
Модуль 1: Биология и биомедицина
Модуль 2: Химия и химические технологии
Модуль 3: Наноматериалы и нанотехнологии

Профессиональные компетенции, формируемые в результате обучения:

- **формирование представлений о современных подходах в области синтеза материалов биомедицинского и функционального назначения с заданными свойствами;**
- формирование представлений о новых методологических подходов в использовании различного оборудования для изучения физиологии человека и материалов биологического и биомедицинского назначений.
- формирование представлений о принципиальных основах, практических возможностях и ограничениях современных методов исследования материалов биомедицинского и функционального назначения;
- ознакомление с аппаратурным оснащением и условиями проведения современного эксперимента, процессами интерпретации и оценивания экспериментальных данных, в том числе публикуемых в научной литературе;
- формирование прогностического понимания фундаментальных проблем и практических методов их решения в области современного материаловедения с учетом новых представлений о способах создания и организации функциональных систем;
- получение теоретических знаний в области исследования структуры, состава и физико-химических свойств функциональных материалов.

Обучение в рамках образовательной программы реализуют ученые с высокой научной квалификацией из ведущих научных организаций РФ. Практическая часть курса проводится с использованием современного аналитического и исследовательского оборудования Лаборатории каталитических исследований и Лаборатория трансляционной клеточной и молекулярной биомедицины ТГУ, Научно-образовательного центра «Наноматериалы и нанотехнологии» ТПУ.

КОНТАКТЫ

Руководитель программы: Слижов Юрий Геннадьевич, к.х.н., доцент, декан химического факультета ТГУ, dekanat@chem.tsu.ru.

Координатор программы: Зыкова Анна Петровна, к.ф.-м.н., ассистент ТПУ, zykovaap@mail.ru.

АДРЕС

г. Томск, ул. А. Иванова, 49, корпус № 6, Химический факультет ТГУ

УДК 50(063)
ББК 20л0
П27

П27 **Перспективы развития фундаментальных наук** [Электронный ресурс]: сборник трудов XIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. Россия, Томск, 26–29 апреля 2016 г. / под ред. И.А. Курзиной, Г.А. Вороновой. – Томск: Изд-во – Национальный Исследовательский Томский политехнический университет, 2016. – Режим доступа: http://science-persp.tpu.ru/Arch/Proceedings_2016_vol_1.pdf – 349с.

ISBN 978-5-4387-0652-6
ISBN 978-5-4387-0651-9

Сборник содержит труды участников XIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Перспективы развития фундаментальных наук». Включает доклады студентов, аспирантов и молодых ученых, представленные на секции «Физика». Сборник представляет интерес для студентов, аспирантов, молодых ученых и преподавателей.

УДК 50(063)
ББК 20л0

Редакционная коллегия

И.А. Курзина, доктор физико-математических наук, доцент;
Г.А. Воронова, кандидат химических наук, доцент;
С.А. Поробова

ISBN 978-5-4387-0652-6
ISBN 978-5-4387-0651-9

© ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», 2016
© Томский политехнический университет, электронный текст, 2016

СЕКЦИЯ ФИЗИКА

- физика конденсированного состояния
- физика поверхности
- физика ускорителей
- водородная энергетика
- геофизика
- математическое моделирование физических процессов

ОГЛАВЛЕНИЕ

СЕКЦИЯ «ФИЗИКА»

INFLUENCE OF TITANIUM IMPLANTATION ON HYDROGEN SORPTION RATE OF ZR–2.5NB
A.N. Sutygina, E.B. Kashkarov 13

DEVELOPMENT OF DEVICE FOR SELF-SUSTAINED GAS DISCHARGE USING HIGH VOLTAGE GENERATOR
D.G. Krotkevich, I.O. Akimchenko, A.O. Buyluk, D.M. Zelentsov 16

STERILIZATION INFLUENCE ON PET TRACK MEMBRANE PROPERTIES
E.O. Filippova, A.V. Gradoboev, V.F. Pichugin 19

DYNAMICS OF HYDROGEN ACCUMULATION IN THE ALLOY TiNi AT ELECTROCHEMICAL HYDROGENATION
M. Merkulova, D. Mustakhieva 22

INVESTIGATION OF HYDROGENATION PARAMETERS INFLUENCE ON THE HYDROGEN SORPTION RATE OF TITANIUM ALLOY VT1-0 COATED BY NICKEL LAYER
M.N. Babihina 25

MESSUNG DER KAPAZITAT PRO LANGENEINHEIT DES EINADRIGEN ELEKTRISCHEN DRAHTES IN DEM HERSTELLUNGSPROZESS
S.V. Masikov 28

DISSIMILAR FRICTION STIR WELDING OF AL-6061 TO ULC STEEL
Y. Helal, Z. Boumerzoug 31

COOLING OF A METAL TARGET AFTER INTENSE ION BEAM IRRADIATION
A.B. Zhunussova, Y.I. Isakova, X.P. Zhu 34

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ХАРАКТЕРИСТИК СЕНСОРОВ ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ОЛОВА С ДОБАВКАМИ СЕРЕБРА И ИТТРИЯ В ОБЪЕМЕ
А.В. Алмаев, Н.К. Максимова 37

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ПОРИСТОГО НИКЕЛИДА ТИТАНА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРНЫХ РЕЖИМАХ СВС
К.В. Алмаева, Ю.Ф. Ясенчук, Н.В. Артюхова 40

ЗАВИСИМОСТЬ РЕЖИМОВ ОСАЖДЕНИЯ ОКСИДА ТИТАНА ОТ ПАРАМЕТРОВ ИСТОЧНИКА ПИТАНИЯ МРС
М. А. Андреева, Ю.Н. Юрьев 43

ДВИЖЕНИЕ ЧАСТИЦЫ В ФОРМЕ ВЫТЯНУТОГО ЭЛЛИПСОИДА ВРАЩЕНИЯ В ЗАЗОРЕ МЕЖДУ ДВУМЯ ВРАЩАЮЩИМИСЯ КОАКСИАЛЬНЫМИ ЦИЛИНДРАМИ
А.В. Андриасян, Н.А. Мамадраимова, О.В. Матвиенко 46

ИССЛЕДОВАВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОР НИКЕЛИДА ТИТАНА, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ СВС
С.Г. Аникеев, В.Н. Ходоренко, В.Э. Гюнтер 49

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ТЕПЛОМАССОПЕРЕНОСА ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ ТЕМПЕРАТУРНЫХ СЛЕДОВ КАПЕЛЬ ВОДЫ, ДВИЖУЩИХСЯ ЧЕРЕЗ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПРОДУКТЫ СГОРАНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОГРАММНОГО КОМПЛЕКСА ANSYS
Д.В. Антонов 52

МОДЕРНИЗАЦИЯ ТЕПЛОВИЗИОННОЙ ДИАГНОСТИКИ МОЩНЫХ ИОННЫХ ПУЧКОВ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ПЛОТНОСТИ ЭНЕРГИИ 10-12 Дж/см^2
М.Е. Аширбаев 55

ВОЗДЕЙСТВИЕ ЭЛЕКТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИОКСИДЦИРКОНИЕВОЙ КЕРАМИКИ
А.С. Ащепкова, А.С. Жакипбекова 58

ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ ОПТИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА БАЗЕ ПЬЕЗОКЕРАМИКИ, С ПОМОЩЬЮ ИНТЕРФЕРОМЕТРА МАЙКЕЛЬСОНА
А.Н. Бурьянова 61

МЕТОДИКА РАСЧЕТА ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ СОРБЦИИ ВОДОРОДА ЦИРКОНИЕВЫМИ СПЛАВАМИ С РАЗЛИЧНЫМИ СОСТОЯНИЯМИ ПОВЕРХНОСТИ
М.Н. Бабихина 64

ДИАГРАММА МАРТЕНСИТНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ НИКЕЛИДА ТИТАНА, ЛЕГИРОВАННЫХ СЕРЕБРОМ
Г.А. Байгонакова, Е.С. Марченко, В.Э. Гюнтер 67

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В НАНОСТРУКТУРНЫХ ПОКРЫТИЯХ НА ОСНОВЕ Zr-Y-O
А.Е. Бардова, М.П. Калашников, В.П. Сергеев 70

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СПЕЧЕННОГО КОМПОЗИТА ZrO2(Mg)-MgO
А.С. Буяков 73

КИНЕТИКА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ЛЮМИНОФОРОВ ПОСЛЕ ВОЗБУЖДЕНИИ ИМПУЛЬСОМ ПОТОКА ЭЛЕКТРОНОВ
В.А. Ваганов, Е.Ф. Полисадова, А.А. Мархабаева 76

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ПРОМЫШЛЕННЫХ ЛЮМИНОФОРОВ
В.А. Ваганов, Д.Т. Валиев, А.Т. Тулегенова 79

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТЕЙ И ГЕТЕРОИНТЕРФЕЙСОВ НА БАЗЕ ОКСИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ПОМОЩЬЮ РАСЧЁТОВ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ
И.И. Варламова, И.И. Пиянзина 82

РАДИАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКОЕ СПЕКАНИЕ ЦИРКОНИЕОЙ КЕРАМИКИ
И.П. Васильев, С.А. Гынгазов, Т.С. Франгульян 85

ИНТЕГРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЗАЖИГАНИЯ КАПЛИ ОРГАНОВОДОУГОЛЬНОГО ТОПЛИВА ПРИ РАЗНЫХ ПОДХОДАХ ЕЕ ПОМЕЩЕНИЯ В ПОТОК РАЗОГРЕТОГО КИСЛИТЕЛЯ
К.Ю. Вершинина, Д.О. Глушков 88

ПАРАМЕТРЫ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ВЗРЫВА ПРОВОДНИКОВ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ НАНОПОРОШКОВ ЖЕЛЕЗА
М.Н. Власюк, А.В. Пустовалов 91

ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИИ НА КОМПОНЕНТЫ ТЕНЗОРА ВНУТРЕННИХ НАПРЯЖЕНИЙ В ЗЕРНАХ ГЦК-ПОЛИКРИСТАЛЛА
И.А. Гиберт, Н.А. Попова, Н.А. Конева 94

СРЕДНИЙ РАЗМЕР ЗЕРЕН В СПЛАВЕ FE-MN-C
Т.В. Демент, Н.А. Попова 97

ТЕРМОУДАРНЫЕ НАГРУЖЕНИЯ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ZRO2(Y2O3)
Е.А. Деркач, С.П. Буякова 100

ПОЛУЧЕНИЕ ТИТАНОВОГО ПОРОШКА ДЛЯ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ПОСРЕДСТВОМ ГИДРИРОВАНИЯ
Д.Т. Завазиева 103

ИССЛЕДОВАНИЕ 3-Д СКЭФФОЛДОВ НА ОСНОВЕ ПГБ-ГВ ПОЛИМЕРА С ЧАСТИЦАМИ Si-ГА
А.С. Звягин, С.Н. Городжа, Д.С. Сыромотина 106

ПЛАЗМЕННОЕ ПОЛУЧЕНИЕ СМЕСЕВЫХ ОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ УРАН-ТОРИЕВОГО ТОПЛИВА
В.В. Зубов, С.В. Перминов, С.С. Кадочников 109

ВЛИЯНИЕ НАПРЯЖЕНИЯ СМЕЩЕНИЯ НА МОРФОЛОГИЮ ПОВЕРХНОСТИ И СТРУКТУРУ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ТОНКИХ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ТИТАНА
Н.М. Иванова, А.А.Пустовалова 112

ВЛИЯНИЕ НИТРОЦЕМЕНТАЦИИ НА РАЗМЕР ЗЕРНА КОНСТРУКЦИОННОЙ СТАЛИ 20Х2Н4А
Г.Р. Илхами, Н.А. Попова 115

ОСОБЕННОСТИ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ СПЛАВА 1570С В ЗАВИСИМОСТИ ОТ НАПРАВЛЕНИЯ ДЕФОРМАЦИИ ПРИ ОДНООСНОМ СЖАТИИ
Т.А. Калашникова, А.В. Чумаевский, А.А. Елисеев 118

ПРИМЕНЕНИЕ ГИБРИДНОГО ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
А.А. Качаев, Ю.Е. Лебедева, И.В. Осин, О.Ю. Сорокин 121

ИММОБИЛИЗАЦИЯ ГИАЛУРОНОВОЙ КИСЛОТЫ НА PLLA СКАФФОЛДАХ, ОБРАБОТАННЫХ ПЛАЗМОЙ АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ
Э.В. Киблер, В.Л. Кудрявцева, М.В. Журавлев 124

ВЛИЯНИЕ ВЫСОТЫ ТЕРМОСИФОНА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ТЕПЛОПЕРЕНОСА
А.С. Красношлыков, Г.В. Кузнецов 127

ТВЕРДОФАЗНОЕ ГОРЕНИЕ В СИСТЕМЕ «ТИТАН-УГЛЕРОД» С БОЛЬШИМ СОДЕРЖАНИЕМ ИНЕРТНОЙ СВЯЗКИ
М.Г. Криницын 130

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОРОШКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ СЖИГАНИЕМ СМЕСЕЙ TI-C
М.Г. Криницын 133

ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ТИТАНА, ПОЛУЧЕННЫЕ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ НАПЛАВКОЙ
М.Г. Криницын 136

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ИМПУЛЬСНОГО ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА НА СКЭФОЛДЫ ИЗ ПОЛИМОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ
П.Г. Кузнецов, В.Л. Кудрявцева, Д.В. Пономарев 139

ДВОЙНОЙ ЭФФЕКТ ПАМЯТИ ФОРМЫ В МОНОКРИСТАЛЛАХ СПЛАВА CONIGA, СОСТАРЕННЫХ ПОД НАПРЯЖЕНИЕМ
И.В. Куксгаузен 142

ЗАВИСИМОСТЬ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЛЁНОК УГЛЕРОДА ОТ ПАРАМЕТРОВ ИСТОЧНИКА ПИТАНИЯ
А.В. Лазарев, Д.А. Зайцев 145

СОРБЦИЯ КИСЛОРОДА В СПЛАВЕ Ti_3Al
А.М. Латышев, А.В. Бакулин, С.Е. Кулькова 148

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОКРЫТИЯ TIO2 НА ОБРАЗЦАХ ИЗ ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ1-0
Ли Цзяи 151

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ВОДОРОДА НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОМ НАСЫЩЕНИИ
Ю.В. Ли, А.В. Бочкарёва, А.Г. Лунёв 154

ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДА НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТИТАНОВОГО СПЛАВА Ti-6Al-4V
Лю Цан 157

РАДИАЦИОНО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПЛЕНОК ПВДФ
Люй Цзиньчжэ 160

ИССЛЕДОВАНИЕ СТОЙКОСТИ К ОКИСЛЕНИЮ ТВЕРДОГО СПЛАВА Т15К6 С ПОКРЫТИЕМ ИЗ ТИТАНА, ОБЛУЧЕННОГО СИЛЬНОТОЧНЫМИ ЭЛЕКТРОННЫМИ ПУЧКАМИ
А.А Малашевич, А.К Кулешов, Ю.Ф Иванов 163

АНАЛИЗ ПРИМЕНИМОСТИ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ ДМИТРИЕВСКОГО И КОЦЕБИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЙ ДЛЯ ВНУТРИПЛАСТОВОЙ КОНВЕРСИИ
С.М. Мартемьянов, А.А. Бухаркин, И.А. Коряшов, А.А. Иванов 166

ЧИСЛЕННЫЙ АНАЛИЗ МЕХАНИЗМОВ ДЕФОРМАЦИИ И РАЗРУШЕНИЯ КОМПОЗИЦИИ «СТАЛЬ – КЕРАМИЧЕСКОЕ ПОКРЫТИЕ»
С.А Мартынов, А.В. Зиновьев, Е.Е. Батухтина, О.С. Зиновьева 169

ИССЛЕДОВАНИЕ СМАЧИВАЕМОСТИ ГИДРОКСИАПАТИТОВЫХ ПОКРЫТИЙ НА БИОДЕГРАДИРУЕМОМ МАГНИЕВОМ СПЛАВЕ AZ31
Е.С. Мельников, М.А. Сурменева, М.С. Ткачев 172

МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛОТНОСТИ ПОТОКА ЭЛЕКТРОНОВ В ПОПЕРЕЧНОМ СЕЧЕНИИ ПУЧКА НА ОСНОВЕ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ РЕКОНСТРУКЦИИ
И.А. Милойчикова, И.Б. Данилова, С.Г. Стучебров 175

ПРИМЕНЕНИЕ ПЛАЗМЫ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО ГАЗОВОГО РАЗРЯДА ПОНИЖЕННОГО ДАВЛЕНИЯ ДЛЯ ПРЕЦИЗИОННОЙ ПОЛИРОВКИ ДВУХФАЗНОГО СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА
И.С. Мифтахов, Э.Ф. Вознесенский, А.О. Фадеев 178

ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ ИОННОГО АЗОТИРОВАНИЯ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕХАНИЗМ РАЗРУШЕНИЯ СТАЛИ 03Х17Н13М3, ПОДВЕРГНУТОЙ РАЗЛИЧНЫМ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИМ ОБРАБОТКАМ
В.А. Москвина, К.Н. Рамазанов 181

ДЕФОРМАЦИОННАЯ ЗЕРЕННАЯ СТРУКТУРА AL-MG СПЛАВА СФОРМИРОВАННАЯ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИЕЙ
Е.Н. Москвичев, В.А. Скрипняк, Д.В. Лычагин 184

ПРОВЕРКА ТЕРМИЧЕСКОГО МЕТОДА ИМИТАЦИИ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ В ЦИРКОНИЕВЫХ СПЛАВАХ
Ю. Му, Ю.С. Бордулев, В.Н. Кудияров 187

ОБМЕННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В ПИРОХЛОРОВЫХ ВАНАДАТАХ LU2V2O7, Y2V2O7: AB INITIO ПОДХОД
Д.В. Назипов, А.Е. Никифоров, В.А. Чернышев 190

МОДЕЛИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ АММИАЧНО-ХЛОРИДНЫХ МАТОЧНЫХ РАСТВОРОВ
И.Ю. Никишкин 193

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ СПЛАВА ВТ10 ПОСЛЕ ЕГО ОБРАБОТКИ ИОНАМИ МЕДИ
А.В. Никоненко, М.П. Калашников, В.П. Сергеев 196

ВЛИЯНИЕ ДОЗЫ ОБЛУЧЕНИЯ ИОНАМИ АЛЮМИНИЯ НА ФОРМУ И РАЗМЕР ЗЕРЕН ВИОННО- ЛЕГИРОВАННОМ СЛОЕ УМЗ-ТИТАНА
А.В. Никоненко, Н.А. Попова, Е.Л. Никоненко, М.П. Калашников 199

ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИИ НА СТРУКТУРУ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ЗОНЫ ТЕРМИЧЕСКОГО ВЛИЯНИЯ СВАРНОГО ШВА СТАЛИ Ст3сп
Е.А. Ожиганов, Н.А. Попова, Е.Л. Никоненко 202

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ РЕАКТИВНОГО ИОННОГО И ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ НА МОРФОЛОГИЮ ПОВЕРХНОСТИ АЛМАЗНЫХ ПОКРЫТИЙ
В.В. Охотников, С.А. Линник, А.В. Гайдайчук 205

ОРИЕНТАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ОСЕВЫХ НАПРЯЖЕНИЙ И СВЕРХЭЛАСТИЧНОСТИ В МОНОКРИСТАЛЛАХ СПЛАВА НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА FeNiCoAlNb
М.Ю. Панченко, О.А. Куц 208

ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ Si-Al-N, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО НАПЫЛЕНИЯ
А.Г. Першукова, Е.В. Рыбалко 211

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ФОРМИРОВАНИЯ ЗОНЫ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОГО СДВИГА В НИКЕЛЕ
Ю.П. Петелина, А.В. Каюда, К.Е. Иванова, А.А. Шмидт 214

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ФОНОННЫЙ СПЕКТР ФЕРРОБОРАТОВ: AB INITIO РАСЧЕТ
В.П. Петров, В.А. Чернышев, А.Е. Никифоров 217

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФФУЗИИ ИОНОВ АЛЮМИНИЯ В ЦИРКОНИЕВОЙ КЕРАМИКЕ
А.Б. Петрова, А.В. Чернявский 220

ИЗМЕНЕНИЕ ТЕМПЕРАТУР МАРТЕНСИТНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ В СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ НИКЕЛИДА ТИТАНА И ЖЕЛЕЗА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ВОДОРОДА
Ю.Н. Платонова 223

ВЛИЯНИЕ ВРЕМЕНИ СТАРЕНИЯ НА ЭФФЕКТ ПАМЯТИ ФОРМЫ В МОНОКРИСТАЛЛАХ СПЛАВА FeNiCoAlTi
В.В. Поклонов 226

НАНЕСЕНИЕ МЕДНОГО ПОКРЫТИЯ НА АЛЮМИНИЕВЫЕ ПОВЕРХНОСТИ С ВЫСОКОЙ ПРОЧНОСТЬЮ СЦЕПЛЕНИЯ
Ю.Н. Половинкина, Ю.Л. Шаненкова, А.С. Сайгаш 229

ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАНИЙ В ОБРАЗЦАХ ГОРНЫХ ПОРОД ТАШТАГОЛЬСКОГО ЖЕЛЕЗОРУДНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ
Е.К. Помишин, Л.В. Яворович 232

РАСЧЕТЫ ЭНЕРГИИ АНТИФАЗНЫХ ГРАНИЦ В ПЛОСКОСТИ КУБА (001) В ИНТЕРМЕТАЛЛИДАХ Ni_3Ge И Ni_3Al
С.А. Поробова, Ю.А. Абзаев, А.А. Клопотов 235

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ТУГОПЛАВКИХ ЧАСТИЦ НА ПРОЧНОСТНЫЕ И УПРУГО-ПЛАСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛИТЕЙНЫХ СПЛАВОВ АЛЮМИНИЯ ПРИ УДАРНО-ВОЛНОВОМ НАГРУЖЕНИИ
В.В. Промахов, И.А. Жуков, С.А. Ворожцов 238

ВОЗМОЖНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВОДНОГО РАСТВОРА НИТРАТА КАЛИЯ В КАЧЕСТВЕ ДОЗИМЕТРА
Е.А. Проскурина, Л.Р. Меринова, Д.Ю. Колоколов 241

НАВОДОРОЖИВАНИЕ ЦИРКОНИЕВОГО СПЛАВА Э110 С ПОКРЫТИЯМИ НА ОСНОВЕ НИТРИДА ТИТАНА, ПОЛУЧЕННЫМИ МЕТОДОМ КАТОДНО-ДУГОВОГО ОСАЖДЕНИЯ С РАЗЛИЧНЫМ ПОТЕНЦИАЛОМ СМЕЩЕНИЯ
Т.С. Прямушко, Е.Б. Кашкаров 244

РАСЧЕТ ВРЕМЕНИ ДИФФУЗИИ ВОДОРОДА В ЦИРКОНИЕВОМ СПЛАВЕ ПОСЛЕ НАВОДОРОЖИВАНИЯ ДЛЯ ДОСТИЖЕНИЯ РАВНОМЕРНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ
Т.С. Прямушко, А.А. Михайлов 247

ОРИЕНТАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ОСЕВЫХ НАПРЯЖЕНИЙ И СВЕРХЭЛАСТИЧНОСТИ В МОНОКРИСТАЛЛАХ ФЕРРОМАГНИТНОГО СПЛАВА FeNiCoAlTa
К.А. Реунова, Ю.Н. Платонова 250

ОСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ С ПОМОЩЬЮ МАГНЕТРОННОЙ РАСПЫЛИТЕЛЬНОЙ СИСТЕМЫ С ЖИДКОФАЗНОЙ МИШЕНЬЮ
Д.С. Рогожников, А.В. Юрьева, А.С. Шабунин 253

ПОВЫШЕНИЕ ЭРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА ПРИ МАГНЕТРОННОМ НАНЕСЕНИИ НАНОСТРУКТУРНОЙ ПЛЕНКИ Al0,75Si0,25N
Е.В. Рыбалко, И.А. Божко, А.В. Иванова 256

СТРУКТУРА, ФОРМИРУЮЩАЯСЯ ПРИ ОБРАБОТКЕ ПОВЕРХНОСТИ ЗАЭВТЕКТИЧЕСКОГО СИЛУМИНА(Al-(20-22)% Si) ВЫСОКОИНТЕНСИВНЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ
М.Е Рыгина, Е.А. Петрикова, А.Д. Тересов 259

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ ВНЕДРЕНИЯ (B, H) НА ЗЕРНОГРАНИЧНУЮ КОГЕЗИЮ В ЖЕЛЕЗЕ С СИММЕТРИЧНОЙ ГРАНИЦЕЙ НАКЛОНА Σ5(310)
Т.И. Спиридонова, А.В. Бакулин, С.Е. Кулькова 262

ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОВОГО РЕЖИМА И СВЕТОВОГО ПОТОКА СВЕТОДИОДНОЙ ЛАМПЫ ОТ ГАЗОВОГО НАПОЛНЕНИЯ КОЛБЫ
Д.Г. Старосек, А.Ю. Хомяков, К.Н. Афонин 265

ИЗМЕРЕНИЕ НАВОДОРОЖЕННОГО ТИТАНА ЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ
Сюй Шупэн, В.В. Ларионов 268

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ 4*d*-МЕТАЛЛОВ НА СТАБИЛЬНОСТЬ TiO2 И ФОРМИРОВАНИЕ КИСЛОРОДНЫХ ВАКАНСИЙ
К.Ю. Тарасов, А.В. Бакулин, С.Е. Кулькова 271

АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИХ ГИДРОКСИАПАТИТОВЫХ ПОКРЫТИЙ
М.С. Ткачев, Е.С. Мельников, А.А. Шаронова 274

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ДВИЖУЩЕЙ СИЛЫ НООСФЕРЫ
А.В. Томшин 277

ФОРМИРОВАНИЕ МИКРОРЕЛЬЕФА НА ПОВЕРХНОСТИ СТЕКЛА В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО ГАЗОВОГО РАЗРЯДА ПОНИЖЕННОГО ДАВЛЕНИЯ
А.В. Трофимов, Э.Ф. Вознесенский 280

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКОВ НИКЕЛЯ ИЗ ГОРЮЧИХ ВОДНО-СОЛЕОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИЙ В ВОЗДУШНОЙ ПЛАЗМЕ
Н.В. Тундешев, Т.И. Лемешенко 283

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ОЦК И ГЦК РЕШЕТОК МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ
Тхи Ми Хуэ, Цзы Вэньян 286

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕХАНОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ
Г.Е. Уцын, Т.В. Фурса 289

ВЛИЯНИЕ γ- СТЕРИЛИЗАЦИИ НА СМАЧИВАЕМОСТЬ И ЗНАЧЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ ТМ ПОСЛЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ АТМОСФЕРНОЙ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ
Е.О. Филиппова 292

ИССЛЕДОВАНИЕ СМАЧИВАЕМОСТИ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН ИЗ ПЭТФ ПОСЛЕ МОДИФИКАЦИИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ АТМОСФЕРНОЙ ПЛАЗМОЙ
Е.О. Филиппова 295

ВЛИЯНИЕ ВНЕШНЕГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЙ ОТКЛИК ТЕКСТУРОВАННОГО МАГНИТНОГО МАТЕРИАЛА
К.О. Фролов 298

ОЦЕНКА ПРОЧНОСТИ АДГЕЗИИ ПОКРЫТИЯ ГИДРОСИАПАТИТА НА СПЛАВЕ AZ91, ПОЛУЧЕННОГО С ПОМОЩЬЮ ВЧ-МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ
А.В. Цапков, Т.М. Мухаметкалиев, М.А. Сурменева 301

ВЛИЯНИЕ ПОЛЗУЧЕСТИ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СТРУКТУРУ ВЫСОКОЛЕГИРОВАННОГО СПЛАВА НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ
Е.Е. Цедрик, Н.А. Попова, Н.А. Конева, Н.Р. Сизоненко 304

ТЕПЛОВЫЕ ПОТЕРИ В ЛЮМИНОФОРЕ СВЕТОДИОДА ПРИ ПРЕОБРАЗОВАНИИ СПЕКТРА
Цзюй Янян, С.А. Степанов, Д.В. Сарасеко 307

СПЕКТРЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ЛЮМИНОФОРОВ ДЛЯ БЕЛЫХ СВЕТОДИОДОВ
ЦзюйЯнян, А.Т. Тулегенова, А.А. Мархабаева 310

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФФУЗИИ ВОДОРОДА В ТИТАНЕ ВТ-01 ВИХРЕВЫМИ ТОКАМИ
Чжу Ибо, Сюй Шупэн, В.В. Ларионов 313

ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ НАНОЧАСТИЦ Cu@Si
И.В. Чепкасов, Ю.Я. Гафнер 316

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЛОКАЛИЗАЦИИ ДЕФОРМАЦИИ В МОНОКРИСТАЛЛАХ СПЛАВА Ni_3Fe
Н.А. Чернышева, Т.С. Куницына, Л.А. Теплякова 319

ИССЛЕДОВАНИЕ БИОСОВМЕСТИМОГО КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНОГО ПОКРЫТИЯ НА ТРЕХМЕРНЫХ ТИТАНОВЫХ СКЭФФОЛДАХ
Е.А. Чудинова, А.В. Коптюг, Р.А. Сурменев 322

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОКРЫТИЯ ГИДРОКСИАПАТИТА НА МАГНИЕВОМ СПЛАВЕ AZ31 МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ ПОСЛЕ ТЕСТА НА БИОАКТИВНОСТЬ В РАСТВОРЕ SBF
К.Х. Шагабуддинов, Т.М. Мухаметкалиев, М.А. Сурменева 325

КРИСТАЛЛОГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ СООТНОШЕНИЯ В СОЕДИНЕНИЯХ СО СТУКТУРОЙ A15
С.А. Шалыгин, Н.О. Солоницина, И.А. Рахманова 329

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТЕХНИЧЕСКИ ЧИСТОГО АЛЮМИНИЯ, ПОДВЕРГНУТОГО КОМБИНИРОВАННОЙ ОБРАБОТКЕ
А.Р. Шамиева, О.С. Толкачев, Е.А. Петрикова 332

ФИЗИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ШАРОВОЙ МОЛНИИ
С.И. Шершнев 335

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ КУБОВЫХ ОСТАТКОВ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ АЭС
А.П. Шеховцова 338

ОСОБЕННОСТИ НАНОСТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЁВ NiTi, ФОРМИРУЮЩИХСЯ ПОСЛЕ ИОННОГО ЛЕГИРОВАНИЯ Ta
Е.Ю. Шмидт, С.Л. Гирсова 341

ИССЛЕДОВАНИЕ НАКОПЛЕНИЯ ВОДОРОДА В СПЛАВЕ НИКЕЛИДА ТИТАНА ПРИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОМ НАВОДОРАЖИВАНИИ
Ю Цзиньян 344

РАСЧЕТ ВОДОРОД-СОРБЦИОННОЙ ЕМКОСТИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК
Ян Ин 347

INFLUENCE OF TITANIUM IMPLANTATION ON HYDROGEN SORPTION RATE OF ZR–2.5NB

A.N. Sutygina, E.B. Kashkarov

Scientific Supervisor: E.B. Kashkarov

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia, Lenin avenue 43, 634050

E-mail: sutygina2013@mail.ru

ВЛИЯНИЕ ИМПЛАНТАЦИИ ТИТАНА НА СКОРОСТЬ СОРБЦИИ ВОДОРОДА ZR–2.5NB

А.Н. Сутыгина, Е.Б. Кашкаров

Научный руководитель: Е.Б. Кашкаров

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 43, 634050

E-mail: sutygina2013@mail.ru

Аннотация. *Представлены результаты исследования влияния плазменно-иммерсионной ионной имплантации титана на скорость сорбции Zr–2.5Nb. После имплантации титана снижается концентрация и скорость сорбции водорода, что связано с образованием диффузионного барьерного слоя, который снижает диффузию водорода в объем образца.*

Zirconium and its alloys are important constructional materials of light-water nuclear reactors. Hydrogen is released under the influence of radiation by water radiolysis, which leads to hydrogen embrittlement of zirconium cladding. Ion surface modification and coating deposition are a way to protect zirconium alloys from hydrogen embrittlement.

The plasma immersion ion implantation (PIII) is the process in which highly negative pulsed bias is applied to the target material which is immersed in plasma causing the positively charged ions to accelerate to the target surface at very high velocities. The accelerated ions penetrate into the lattice structure of the target material which resulted in a change in the chemistry and microstructure of the target [1].

Titanium implantation improves the oxidation and corrosion behaviors of zirconium [2-4]. However, the influence of titanium implantation on hydrogenation and mechanical properties has not been discussed. We choose titanium implantation since titanium has low neutron capture cross-section and we expect that titanium ion implantation can reduce hydrogen sorption rate. It also can improve the mechanical properties of zirconium alloys. In this paper, we described the influence of Ti ions implantation by PIII on the hydrogen sorption rate of Zr–2.5Nb alloy.

Material and Methods. Titanium implantation into zirconium alloy Zr–2.5Nb substrates were performed by PIII method using «Raduga Spectr» technique. The samples with fixed size of 1 mm thickness and 30 mm diameter were polished at first to the average roughness R_a of 0.045 μm. The vacuum chamber was evacuated to the base pressure of lower than 2.5×10^{-3} Pa. Before deposition samples were subjected to ion bombardment in argon glow discharge at 1500 V for 3 min. Ti was used as the cathode material. Parameters of Ti implantation: total pressure 0.15 Pa, arc current 70 A, pulsed substrate bias 1500 V, implantation time 15 min.

Hydrogenation of the samples was performed using an automated complex Gas Reaction Controller LPB (USA) at 673 K constant temperature (6 K/min heating rate) and hydrogen pressure 2 atm. Hydrogenation time was 120 min. The surface morphology of the samples was studied using scanning electron microscope Hitachi S-3400N (Japan) and atomic force microscope Centaur UH R (Nano Scan Technology, Russia). Study of the elemental composition of samples was performed by high-frequency glow discharge optical emission spectroscopy (GD-OES) using GD-Profiler 2 technique (Horiba, Japan). Hydrogen concentration was measured according to the principle of melting in inert gas using hydrogen analyzer RHEN602 (LECO, USA).

Results and Discussion. Fig. 1 shows the surface morphologies of the samples after Ti implantation. The traces are observed on the surface after samples polishing. Microparticles are typical for the cathodic vacuum arc evoporation process. The plasma filtering reduces the quantity of microparticles on the surface. They have spherical shaped form in the size range of 0.1–1 μm (Fig. 1).

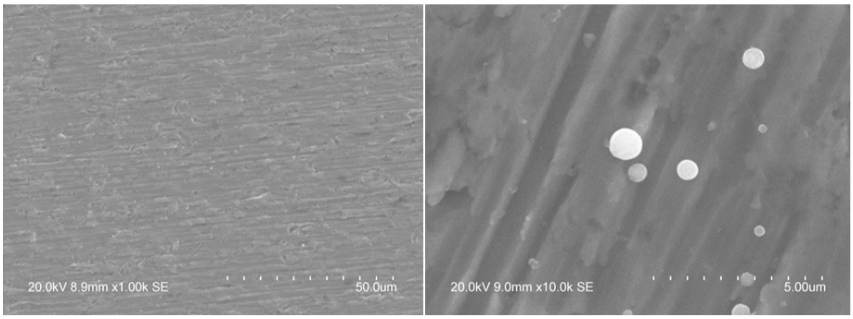


Fig. 1. SEM images of Zr–2.5Nb after Ti implantation

After titanium implantation and hydrogen saturation, a total hydrogen concentration in the implanted sample was 206 ppm and in the initial Zr–2.5Nb was 3920 ppm.

Fig. 2 shows the GD-OES depth distribution profiles of elements. The titanium signal was observed at the depth of ~250 nm (Fig. 2c).

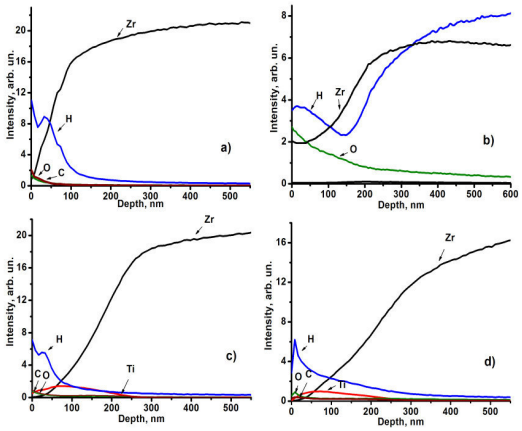


Fig. 2. The depth distribution of elements in Zr–2.5Nb: a) initial; b) initial after hydrogenation; c) after Ti implantation; d) after Ti implantation and hydrogenation

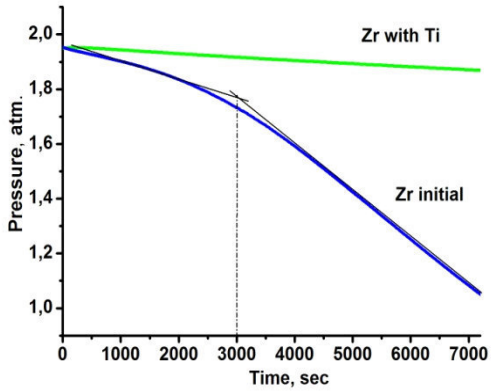


Fig. 3. Hydrogen pick-up curve of initial Zr–2.5N and after Ti implantation

The hydrogen sorption rate of the initial Zr–2.5Nb is significantly higher than the sorption rate of Zr–2.5Nb after Ti implantation. The hydrogen sorption rate of the initial Zr–2.5Nb is changed after 3000 sec from $0.52 \cdot 10^{-3}$ to $1.98 \cdot 10^{-3}$ $cm^3H_2/(sec \cdot cm^2)$. This increasing of the initial Zr–2.5Nb sorption rate is caused by oxide film destruction and hydrogen embrittlement of zirconium alloy.

Conclusion. Titanium was implanted into Zr–2.5Nb alloy by PIII method. The modified surface layer reduces the hydrogen penetration depth of Zr–2.5Nb. Hydrogen sorption rate decreased after titanium implantation that is probably related to the defect structure formed during PIII.

REFERENCES

1. Glazunov G.P., Azhazha V.M., Baron D. (2009.)The kinetics of hydrogen penetration through the fuel cladding membrane of Zr-1% Nb // Problems of Atomic Science and Technology. V. 4. P.198–2011
2. Dushyant G. (2011). Plasma Immersion Ion Implantation (PIII) Process – Physics and Technology // Intern. Journ. Adv. Technol. V. 2. P. 471–490
3. Peng D.Q., Bai X.D., Pana F., Sun H., Chen B.S. (2006) Influence of titanium ions implantation on corrosion behavior of zirconium in 1 M H2SO4 // Appl. Surf. Sci. V. 252. P. 2196–2203
4. Zhanga X.Y., Wan Q., Baib X.D., Jina Z.X. (2006) Effect of Titanium ion implantation on the oxidation behavior of zircalloy-4 at 500 °C // Vacuum. V. 80. P. 1003–1006

DEVELOPMENT OF DEVICE FOR SELF-SUSTAINED GAS DISCHARGE USING HIGH VOLTAGE GENERATOR

D.G. Krotkevich, I.O. Akimchenko, A.O. Buyluk, D.M. Zelentsov
Scientific advisor: N.V. Demyanenko
National Research Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, prospect Lenina, 30, 634050
E-mail: dimka.kro@gmail.com

РАЗРАБОТКА УСТРОЙСТВА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО ГАЗОВОГО РАЗРЯДА

Д.Г. Кроткевич, И.О. Акимченко, А.О. Буйлук, Д.М. Зеленцов
Научный руководитель: Н.В. Демьяненко
Национальный Исследовательский Томский Политехнический Университет
Россия, Томск, проспект Ленина, 30, 634050
E-mail: dimka.kro@gmail.com

Аннотация. *В данной статье рассматривается сборка генератора высокого напряжения из подручных материалов, прототип может быть использован для учебных и исследовательских целей.*

Introduction. Gas discharge is a flow of electrical current through the gas medium under the action of electric field, accompanied by a change in the gas state (ionization, redistribution of carriers, and etc.). Under normal conditions, most gases and air are insulators, since the content of ions is negligibly small. Therefore, if the applied voltages are not too large, the gases do not pass electric current. That is, in order to make gas conductive, it is necessary in some way to create free charge carriers - ions in gas. At that there are two possible cases: either these charged particles are generated by the action of some external factor or they are introduced into the gas from the outside, or they are generated in the gas by the action of electric field existing between electrodes. The first type of discharge is called non-self-sustained discharge, the second one - self sustained discharge [1].

There are two basic ways by which non-self-sustained discharge is created: this is high temperature and various radiations, such as UV radiation, gamma rays, and others. The detachment of electron from atom (ionization of atoms) requires certain energy, called ionization energy. It depends on the structure of the atom and, therefore, it is different for different substances. In parallel we can observe a continuous reverse process of recombination of ions and electrons to neutral atoms, accompanied by the release of energy. Partially it is emitted in the form of light. This so-called glow of recombination is one of the reasons for the glow of many forms of gas discharge. Upon termination of the work of ionizer due to ion recombination the current in the gas stops, so this discharge is called non-self-sustained [1].

Next, let us consider a self-sustained discharge. The emergence and formation of avalanche of charges is not limited to the impact ionization process. When there is a relatively small increase in voltage, on the electrodes of gas-discharge period, the positive ions acquire high energy and striking the cathode, electrons are knocked out of it, and secondary electron emission occurs. The formed free electrons, on their way to anode, produce impact

ionization of gas molecules. Positive ions, on their way to cathode at electric fields $E=E_k$, ionize the gas molecules.

If every electron, knocked from a cathode, can accelerate and produce impact ionization of gas molecules, then discharge will be sustained even after the termination of the external ionizer action. The voltage, at which self-sustained discharge is developing, is called circuit voltage.

When the inter-electrode gap is completely covered by conductive gas plasma, its breakdown starts. The voltage, at which the breakdown of the electrode gap occurs, is called breakdown voltage. Corresponding electric field strength is called break-down voltage strength.

At high voltages between the electrodes of gas gap the current greatly increases. This is due to the fact, that electrons arising under the action of external ionizer action and greatly accelerated by the electric field, collide with the neutral molecules of gas and ionize them. As a result, secondary electrons and positive ions are produced. Positive ions move towards cathode and electrons move towards anode. Secondary electrons again ionize gas molecules, and therefore, the total number of electrons and ions will increase as the electrons move towards anode as avalanche. This causes an increase in electric current. The above process is called impact ionization.

However, impact ionization under the influence of electrons is not sufficient for discharge sustaining when external ionizer is removed. For this purpose it is necessary for electronic avalanche to be reproduced, i.e., so that new electrons occur in the gas under the influence of some processes. These are the following processes:

- positive ions, accelerated by the electric field, striking the cathode, knock out electrons;
- positive ions collide with gas molecules and transfer them to an excited state. Transition of such molecules to the ground state is accompanied by emission of photons;
- photon absorbed by a neutral molecule, ionizes it, the process of photon ionization of molecules occurs;
- ejection of electrons from cathode under the action of photons;
- at significant voltages between electrodes of gas gap there is a moment, when positive ions, having free path length smaller than that of electrons, acquire energy sufficient for ionization of gas molecules, and ion avalanches are approaching to negative plate. When except electronic avalanches, the ion avalanches occur, the current strength grows almost without an increase in voltage [3].

To obtain self-sustained gas discharge one needs a transformer of high voltage, which can be assembled from a transformer of line scanning and electronic control gear.

A line transformer is a component of block of TV line scanning. It serves to generate high voltage at the second anode of the kinescope and secondary voltages: power supply of chains of kinescope glow, accelerating voltage and video amplifier power. It also generates pulses of line retrace for the work of circuit blanking. It may be either a conventional transformer, or it can be made in one body with the rectifier. Also on this transformer there are regulators of focusing and accelerating voltage [2]

Experimental Details. Our interest in the project is the voltage applied to the anode of kinescope. In the simplest approximation, this is galvanic isolation, consisting of two coils - primary and secondary. The power of electronic control gear of the given lamp is 40 watts. The primary winding is supplied with input voltage, received by network voltage transformation by means of fluorescent lamp ballast. Thus, at the primary winding we get voltage of about 700 V (measured empirically). At the secondary winding, the voltage will be 31000-40000V. This voltage range is obtained indirectly on the basis of the Paschen's curve.

- The removal of the transformer of line scanning from monitor Samsung SyncMaster 15GLe

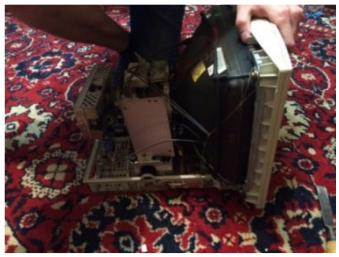



Fig. 1a,b .The removal of the transformer

- Measurement of the resistance of outputs on the line transformer, based on which the outputs of the primary and secondary windings were found.

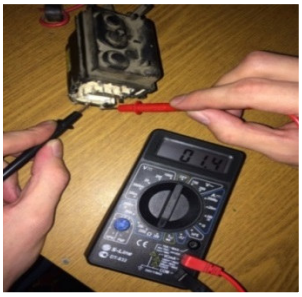
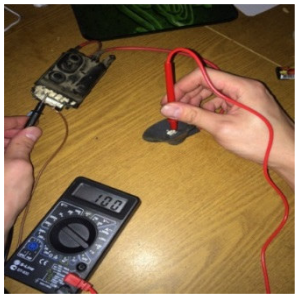



Fig. 2. Searching a primary winding *Fig. 3. Searching a secondary winding*

- Measurement of the voltage of outputs on the electronic control gear.

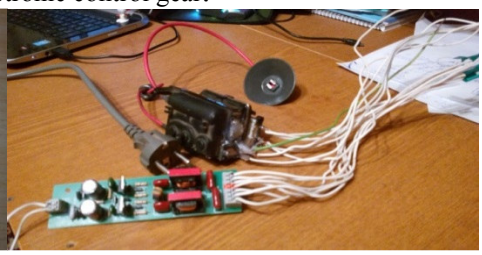



Fig. 4. Electronic control gear *Fig. 5. High voltage generator*

- Based on data from a multimeter, we selected the optimal scheme of connecting the line transformer to the electronic control gear. After a few trial runs the system proved to be stable. In the next step the final assembly of the device, i.e. soldering and insulation, was carried out.

Conclusion. Low-power generators of high voltage are widely used in defectoscopy for power supply of portable charged particle accelerators, X-ray and electron beam tubes, photomultiplier tubes, detectors of ionizing radiation. In addition, they are also used for electro-impulse destruction of solids, for producing ultrafine powders, for synthesis of new materials. They are also used as the spark leak detectors, to run the gas-discharge light sources, at a discharge diagnosis of materials and products, and as a demonstrative Materials for school and university students (Jacob's ladder).

REFERENCES

1. Mak Donald .(1969) A. Superhigh breakdown in gases. M.: Mir, P. 205
2. Raizer, YP. (1991), Gas Discharge Physics. New York: Springer.

STERILIZATION INFLUENCE ON PET TRACK MEMBRANE PROPERTIES

E.O. Filippova, A.V. Gradoboev, V.F. Pichugin

Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.F. Pichugin

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: katerinabosix@mail.ru

ВЛИЯНИЕ СТЕРИЛИЗАЦИИ НА СВОЙСТВА ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН ИЗ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

Е.О. Филиппова, А.В. Градобоев, В.Ф. Пичугин

Научный руководитель – профессор, д.ф-м.н. В.Ф. Пичугин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: katerinabosix@mail.ru

Abstract. *В работе представлены результаты исследований трековых мембран из полиэтилентерефталата после паровой стерилизации и стерилизации ионизирующим облучением. Исходя из полученных данных, можно считать, что стерилизация ионизирующим излучением радионуклидов Co^{60} является более предпочтительной, чем паровая стерилизация.*

Polyethylene terephthalate (PET) is a thermoplastic polymer of the polyesters class widely used in different scientific and industrial applications: electronic, food industry, chemical and truck-mounted industry, cryogenic technique and medicine. PET track membranes (TM) have a great opportunity to be used in ophthalmology as corneal implant for bullous keratopathy due to its required structure and bio compatibility [1]. All medical implants must be sterilized prior to operation. The steam or γ-rays sterilization can alter physical and chemical properties of polymer implant causing a change in its functionality, toxicity and safety [2, 3]. The aim of this study is to investigate the effect of sterilization on the properties of PET track membranes.

Materials and investigation procedure

Oriented PET films were irradiated with argon ion beam at maximum ion energy of 41 MeV in a specially designed vacuum chamber with a tape drive. Ions passing through the film create the latent tracks. Selective alkaline etching of the material in the latent tracks results in the formation of a pore system with cylindrical through holes having a typical symmetric structure in the initial film. Before etching, the film was irradiated with ultraviolet light for additional sensitization. Etching was carried out in a 1.5 N Na. Researched samples were track membranes with a 7 μm of thickness, 0.4 μm of pore's diameter, 5×10^8 pores/sm^2 of pores density.

Wetting angle measurement and surface energy were performed by KRÜSS Easy Drop DSA 20 at room temperature 25±2°C. For wetting angle measurement we used deionized water and glycerol. On the each samples we dealt with four drops of 3 ul. The wetting angle and surface energy dynamics were analyzed 1, 3, 7, 14, 21 days after sterilization.

The sterilization was carried out in two ways. The first method was steam sterilization (temperature = 120°C, pressure = 0.11 MPa) and the second was γ-irradiation of Co^{60} radionuclide with 1 kGy dose using «Researcher» special devices for γ-irradiation (Russia).

The chemical analyses of track membranes after steam and γ-irradiation sterilization were carried out using Nicolet 5700 Fourier IR spectrometer.

Results and discussion

The table 1 illustrates results of surface roughness, wetting angle and surface energy measurement.

Table 1

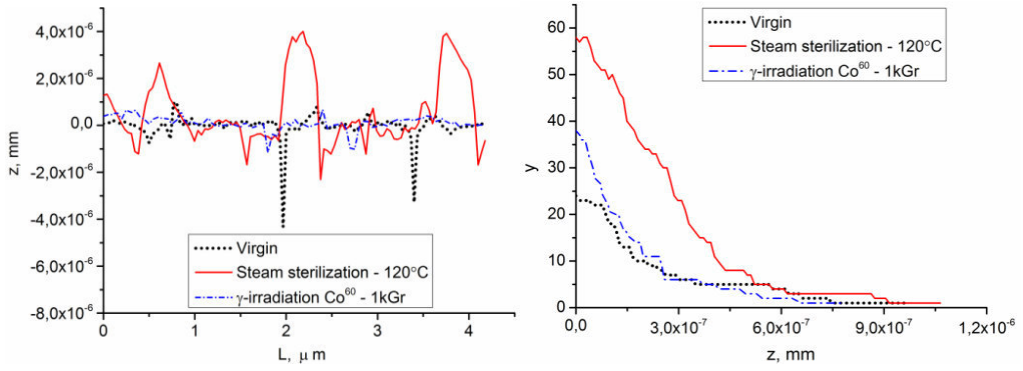
Surface properties of the PET TM before and after sterilization

Sample	Ra, μm	Rms, μm	Wetting angle, θ°	Surface energy, mJ/m^2		
				dispersing	polarizing	full
Virgin 0.4 mkm pore's diameter	0.23	0.49	72.6	5.97	23.98	29.95
Steam sterilization 120°C	0.39	0.72	81.4	1.7	29.78	41.48
Sterilization by γ-irradiation 1 kGr	0.26	0.45	68.7	0.3	43.43	43.73

The results show that sterilization has a different effect on the surface topography PET track membrane. The TM surface before sterilization is smooth (Ra=0.23 um) but there is local ups and downs with peaks high of 0.5 um. Obtained peaks are the result of mechanical action on the material during the preparation of the starting membrane film.

The steam sterilization at 120 ° C for 20 minutes leads to appearance of domed peaks of up to 0.6 um height on the TM surface. The surface roughness increase to 0.39 um (Ra parameter) due to TM texture changes and surface peak counters increases (tab. 1, fig. 1a). The wetting angle increases to 8.8°which is a negative effect for the ophthalmology's implants. The full surface energy increases twice.

The figure 1 illustrates the results of texture changes and number of peaks (*y* at the Fig.1b) in the horizontal section, which is formed on the sample center.



a) b)

Fig. 1. Surface texture (a) and peak count (b) of the PET TM before and after sterilization

Figure 2 demonstrates the contact angle dependence on storage time after sterilization.

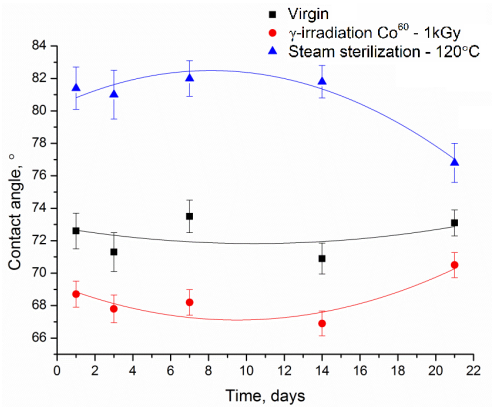


Fig. 2. Contact angle of the PET TM before and after sterilization.

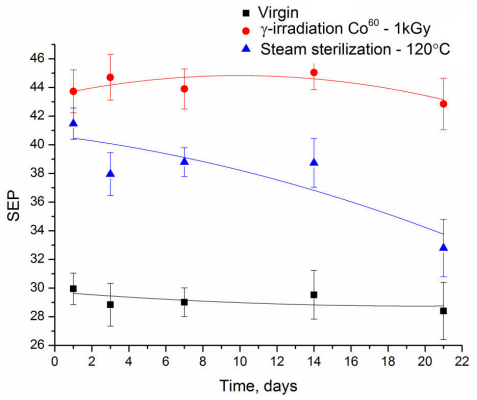


Fig. 3. Full surface energy of the PET TM before and after sterilization procedure

Data at the figure 2 show that contact angle changes during 21 days after steam and γ-irradiation Co^{60} sterilization insignificantly. Nevertheless the trend of alteration of wettability during the storage at the dark is different for γ and steam sterilization (see Fig.2). The surface becomes more hydrophilic in the case of steam sterilization whereas surface wettability varies slightly for the case of γ- sterilization. Minor changes of contact angle after sterilization indicates the long-term stability of the sterilized membrane properties.

The figure 3 illustrates the dependence of full surface energy on the storage time during 21 days after steam sterilization and γ-irradiation Co^{60} sterilization. The surface energy of PET TM increases after γ-irradiation sterilization and remain unchanged during 21 days. The surface energy of PET TM decreases after steam sterilization.

Thus, the positive effects of γ-irradiation is increasing of hydrophilic surface properties and unchanged during 21 days. Both sterilization methods lead to a change of surface topography. The degree of influence on the relief membrane surface is less after γ-irradiation sterilization than steam sterilization. So, the sterilization by γ-irradiation is preferred over steam sterilization in an autoclave.

REFERENCES:

1. Filippova E.O., Sokhoreva V.V., Pichugin V.F. (2014) Potential use of nuclear track membranes in ophthalmology // Petroleum Chemistry. Vol. 54 - №. 8. pp. 669-672.
2. Sterilisation of Biomaterials and Medical Devices. (2012) Edited by Sophie Lerouge and Anne Simmons Woodhead Publishing, p.352.
3. Jeon D.H., Lee K.H., Park H.J. (2004)The effects of irradiation on physicochemical characteristics of PET packaging film // Radiation Physics and Chemistry, 71, pp.1059–1064.

DYNAMICS OF HYDROGEN ACCUMULATION IN THE ALLOY TiNi AT ELECTROCHEMICAL HYDROGENATION

M. Merkulova, D. Mustakhieva

Scientific advisor: N.V. Demyanenko

National Research Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin avenue 30, 634050

E-mail:

ДИНАМИКА НАКОПЛЕНИЯ ВОДОРОДА В СПЛАВЕ TiNi ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ НАВОДОРАЖИВАНИИ

М.А. Меркулова, Д.А. Мустахиева

Научный руководитель: ст. преподаватель Н.В. Демьяненко

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail:

Аннотация. *Авторами статьи сделан литературный обзор по темам взаимодействия и проникновения водорода в титановые сплавы. Также в статье представлен анализ закономерностей взаимодействия системы металл-водород, и анализ исследования методики изучения водородной проницаемости через металлическую фольгу.*

Introduction. In modern technology and science, one of the main objectives is the development of structural and functional materials with improved technological and operational properties. In the past two decades, a scientific direction for obtaining bulk nanostructural state in metals and alloys has been actively developing. [1] Currently, the main direction of obtaining bulk nanostructured (NS) and ultra fine-grained (UFG) states are the methods of intensive plastic deformation (IPD). From the large class of shape memory alloys the most well-known are binary TiNi alloys. Such alloys are widely used not only in mechanical engineering (thermo-mechanical coupling, thermal actuators, temperature sensors, bolts and rivets to create permanent connections), but also in other branches of engineering and medicine, thanks to a complex of physical and mechanical properties: high strength and ductility, corrosion resistance in various corrosive environments. [2,3,4]. It can be concluded that TiNi is often in contact with water. For instance, medical equipment that has been serving as a support for the human body for decades is constantly surrounded by body fluids. In order to solve the problem of hydrogen embrittlement, it is necessary to study in more details the physical and chemical properties of the NiTi under operating conditions with hydrogen.

Hydrogen significantly affects physical and chemical properties of titanium alloys. Its penetration into materials cannot be excluded, since hydrogen is present in the aqueous medium and in the atmosphere in large quantities, and due to technical conditions of materials operation. Therefore, structural materials of titanium alloys must have the necessary strength and plastic properties stored in a wide temperature and pressure range, high corrosion resistance, resistance to hydrogen embrittlement.

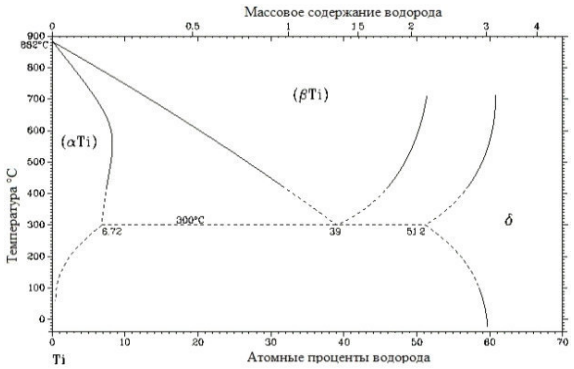


Fig 1. Phase diagram of the titanium-hydrogen system

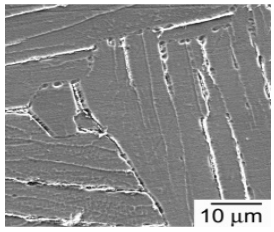


Fig 3. Sample of titanium nickelide

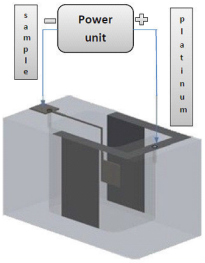
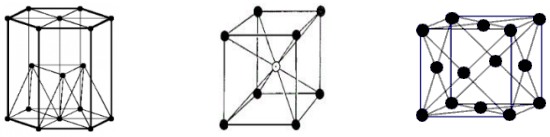


Fig. 4. Stand for electrolytic hydrogen saturation

Phase diagram of the titanium-hydrogen system is shown in fig. 1. The abscissa axis shows hydrogen content in atomic percent in titanium, hydrogen content in weight percent in titanium, and the ordinate axis shows the temperature dependence in degrees Celsius.

It is accepted to distinguish four phase states of the system Ti-H: 1) α-Ti – solid solution of hydrogen in the HCP lattice (Figure 2a); 2) β-Ti – solid solution of hydrogen in BCC lattice (Figure b); 3) δ-TiH_{2-y} – stoichiometric dihydride with the FCC sublattice Zr (figure 2c); 4) ε-TiH_{2-x} – dihydride with the FCC lattice.



• HCP lattice b) BCC lattice c) FCC lattice

Fig 2. The positions of hydrogen in metal lattice

Titanium nitride can be allocated in the form of plates along certain crystallographic directions, in the form of compact allocation of some form within the grains along the grain boundaries. Nature of allocation of hydrides depends on many factors: hydrogen content, grain size, hydrogenation temperature prior to heat titanium processing, stress state of the metal when allocating hydrides, impurities, etc. With the increase of total content of hydrides in titanium, their tendency to allocate a compact precipitates along the grain boundaries increases.

Methods and experiment. The object of our study is a rectangular flat titanium alloy samples BT1-0 with dimensions of 20 × 20 × 1 mm. The alloy composition is shown in Table 1

Table 1

Elemental composition of titanium alloy BT1-0

Fe	C	Si	N	Ti	O	H	Примесей
0,18	0,07	0,1	0,04	98 -99	0,18	0,12	0,3

Samples were subjected to grinding and polishing to remove surface defects. Grinding was performed using silica sandpaper having grain size of 1000, 1500 and 2000 microns.

To remove defects and removing surface stress the samples were burned under vacuum at 750 ° C for 60 minutes.

For our study we used electrolytic hydrogen saturation. Electrolysis is physical and chemical phenomenon consisting in allocation of components of soluted or other substances on electrodes that result from secondary reactions on the electrodes, which occur during the passage of electric current through the solution or melt of electrolyte.

In electrolysis, the process of hydrogenation of metals is similar to high-temperature hydrogenation, as hydrogen ions are allocated on the samples, which is similar to the action of hydrogen, dissociated at a high temperature and ionized at the metal surface.

During electrolysis, hydrogen, penetrating, is accumulated on the metal surface. Because of the low diffusion coefficient of hydrogen at room temperature it does not penetrate into the depth of sample. As a consequence, the hydrogen forms hydride phases with titanium in the surface layer.

Thus, the control of all of the above conditions is an important task in the hydrogenation of samples for the study of metal-hydrogen systems. For the electrolytic saturation of the metal samples, a special cell (Figure 6) has been developed, which allows to control such parameters as a position of sample, volume and temperature of the electrolyte. Stand for the electrolytic saturation consists of the electrolytic cell with a sample mounting unit, an anode made of platinum and a current source GPS-1830D. The cathode in the electrolytic cell is a sample saturated with hydrogen. Since the location of the samples in relation to anode has a significant effect on the saturation intensity, the special holders were made allowing to fix the sample and ensuring reliable contact.

Metal hydrogenation is affected by its chemical composition and structure. Chemical composition and structure affect the diffusion of hydrogen through metal, its solubility in metal lattice, i.e. they substantially determine the ability of metal to absorb hydrogen.

The intensity of hydrogenation of metals and alloys by the electrolytic method is determined by the following factors: composition and state of the environment, from which hydrogenation occurs; state and form of the surface of hydrogenated material; chemical composition and structure of the material; the presence of stress and strain; time of hydrogenation.

Conclusion. As a result of the work on studying the laws of interaction of metal-hydrogen system, we investigated the method and techniques of studying hydrogen permeation through a metal foil.

In the course of the present work we have carried out a literature review and analysis on the issues of interaction and penetration of hydrogen into titanium alloys. Also we have studied in detail the installation for saturation of titanium alloys by hydrogen. This is a stand for electrolytic hydrogen saturation. The installation is applied for direct saturation of samples with hydrogen at various temperatures.

REFERENCES

1. Azhzha V. M. (2006) Alloy Zr1Nb for atomic energy in Ukraine. International Conference: Current Problems in Nuclear Physics and Atomic Energy., P. 636-644
2. Kolachev B.A. (1985) Hydrogen embrittlement of metals. M.: Metallurgy.

INVESTIGATION OF HYDROGENATION PARAMETERS INFLUENCE ON THE HYDROGEN SORPTION RATE OF TITANIUM ALLOY VT1-0 COATED BY NICKEL LAYER

M.N. Babihina

Scientific supervisor: assistant of General Physics department V.N. Kudiiarov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin av., 30, 634050

E-mail: m.babihina@mail.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ НАВОДОРОЖИВАНИЯ НА СКОРОСТЬ СОРБЦИИ ВОДОРОДА ТИТАНОВЫМ СПЛАВОМ ВТ1-0 С НАНЕСЕННЫМ СЛОЕМ НИКЕЛЯ

М.Н. Бабихина

Научный руководитель: ассистент кафедры общей физики В.Н. Кудияров

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

E-mail:

Аннотация. *Проведено исследования влияния параметров наводороживания на скорость сорбции водорода титановым сплавом ВТ1-0 с нанесенным слоем никеля. Показано, что при увеличении одного из параметров наводороживания увеличивается скорость сорбции водорода. Также с увеличением времени нанесения покрытия уменьшается скорость сорбции водорода.*

Titanium and its alloys are used as construction materials in different industries, such as aircraft and chemical industries, etc. [1]. The problem of hydrogen embrittlement is especially topical for titanium alloys. Hydrogen has very strong effect on the physical, chemical and mechanical properties of the metal and alloys [2]. The stages of hydrogen penetration into metal are as follows: physical adsorption of molecule, hydrogen dissociation, atom absorption and diffusion in volume. If the entire surface of the sample is in contact with hydrogen after some time during the reaction at a given temperature, the process completes with uniform distribution of metal throughout the metal [3]. Another important factor in interaction of hydrogen with a metal is a surface. For example, to prevent penetration of hydrogen a surface modification [4], as well as the deposition of protective coatings is possible [5]. On the other hand, it is possible to increase hydrogen sorption rate by applying thin layers of nickel and palladium to the metal surface [6]. When performing the hydrogenation of the gaseous medium, the important parameters are temperature and hydrogen pressure in the reaction chamber [7]. Thus, there is the problem of determining the effect of hydrogenation parameters on hydrogen sorption rate VT1-0 titanium alloy with nickel coating.

Materials and method of research. The rectangular flat samples of VT1-0 alloy with the fixed size of 20x20x1 mm were used for the experiments. The samples were previously polished using sandpaper with a surface roughness of Ra≈0.05 μm to remove the oxide layer. Then the samples were subjected to sputtered cleaning, followed by applying a layer of nickel using «Raduga Spectr» technique. Hydrogen saturation of the samples was performed by Sievert's method on the automated complex Gas Reaction Controller LPB. After saturation of the samples from the gaseous medium we can plot curves for hydrogen sorption using the obtained experimental data. The sorption rate at

the initial stage of the absorption can be calculated from the data by drawing an average straight line to the initial linear region of the line. Then, the natural logarithm of hydrogen sorption rate against the temperature in Kelvin minus one is plotted. The approximation straight line for determining the slope of the line is plotted to these points. The resulting value is multiplied by universal gas constant and the product will be the activation energy of hydrogen sorption.

Study results. Figure 1 shows the curves of hydrogen sorption by VT1-0 titanium alloys with a coated nickel layer at temperatures of 350 °C, 450 °C, 550 °C and pressures 1 atm., 1,5 atm. and 2 atm.

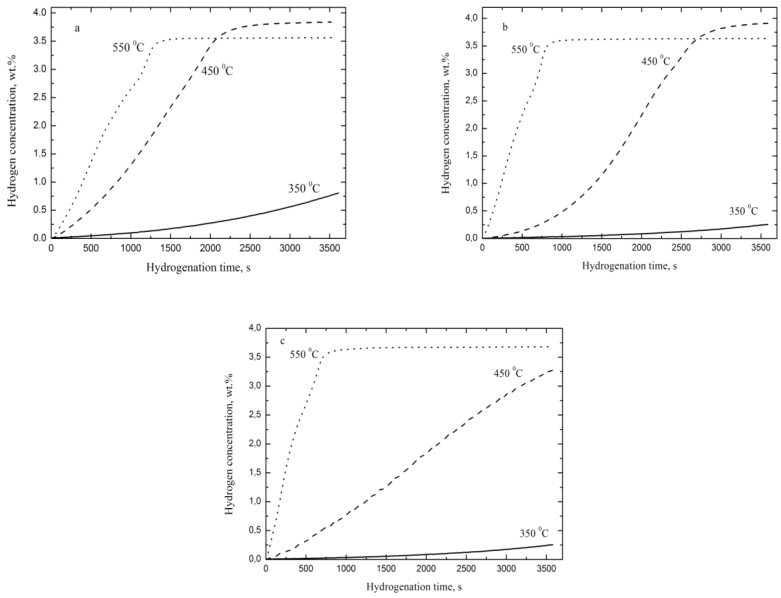


Fig. 1. Curves of hydrogen sorption by VT1-0 titanium alloys with a coated nickel layer at temperatures of 350 °C, 450 °C, 550 °C and pressures a) 1 atm., b) 1,5 atm., and c) 2 atm.

It is seen that increased rate of hydrogen sorption occurs with increasing the pressure at constant temperature. Similar effect occurs with increasing temperature at constant pressure (Table 1).

Table 1

Hydrogen sorption rates at different pressures and temperatures

№	Temperature, °C	Pressure, atm	Sorption rates VT1-0+Ni, $*10^{-4}$ wt.%/s
1	350	1	2,2
		1,5	0,66
		2	0,65
2	450	1	17,8
		1,5	14,8
		2	9,9
3	550	1	27,1
		1,5	43,9
		2	49,2

It was found that with increasing the pressure when saturating samples with a coated nickel layer from gaseous medium, the activation energy of hydrogen sorption increases. Figure 2 shows the curves of hydrogen sorption by VT1-0 titanium alloys at temperature of 450 °C and pressure 2 atm. with different times of nickel coating.

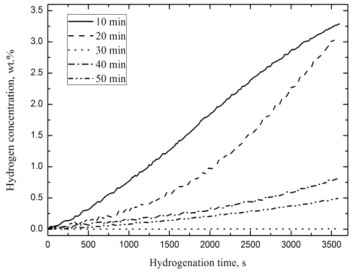


Fig. 2. The curves of hydrogen sorption by VT1-0 titanium alloys at temperature of 450 °C and pressure 2 atm. with different times of nickel coating

It is shown that the hydrogen sorption rate decreases when time of coating is increased. The results of hydrogen sorption rate measurements are given in Table 2.

Table 2

Hydrogen sorption rates by titanium with nickel coating at temperature of 450 °C and pressure 2 atm.

№	Time coating process, min	Sorption rates VT1-0+Ni, $*10^{-4}$ wt.%/s
1	10	9,90
2	20	8,54
3	30	3,49
4	40	2,12
5	50	1,36

Conclusion. Based on these results, the following conclusions can be made:

depending on the time of coating at constant parameters of hydrogenation, the rate of hydrogen sorption by titanium alloy is reduced; hydrogen sorption rate is increased with increasing pressure at constant temperature, and with increasing temperature at constant pressure.

REFERENCES

1. Setoyama D. et al (2004.). Mechanical properties of titanium hydride //Journal of alloys and Compounds. — T. 381. – №. 1. – C. 215-220
2. Kudiyarov V. N. Lider A. M., Pushilina N. S., & Timchenko N. A. (2014). Peculiarities of accumulation and distribution of hydrogen when saturating VT1-0 titanium alloy by electrolytic method gaseous medium. Journal of Applied Physics. I. 84(9). 23
3. Gel'd P. V., Ryabov R. A. (1974.) Hydrogen in metals and alloys. Metallurgy.
4. Boyko V. I., Valyaev A. N., Pogrebnyak A. D. (1999). Modification of metallic materials with pulse powerful beams of particles. Success of physical sciences. V. 169. №. 11. pp 1243-1271
5. Kozlov V.A., Mesnik M.O. (2011). Foundation of corrosion and metal prevention.
6. Bibienne T. et al. (2015). Synthesis, characterization and hydrogen sorption properties of a Body Centered Cubic 42Ti–21V–37Cr alloy doped with Zr 7 Ni 10. Journal of Alloys and Compounds. V. 620. pp. 101-108.
7. Glazunov G. P. and others (2009). Kinetics of hydrogen sorption in fuel element shell from Zr-1% Nb alloy. Issues of atomic science and technology. №. 2. pp. 90-94.

MESSUNG DER KAPAZITÄT PRO LÄNGENEINHEIT DES EINADRIGEN ELEKTRISCHEN DRAHTES IN DEM HERSTELLUNGSPROZESS

S.V. Masikov

Wissenschaftliche Betreuerin: Fr. Dr. G. Vavilova

Sprachbetreuerin: Fr. Dr. E. Prokhorets

Nationale Polytechnische Forschungsuniversität Tomsk, Russland, Tomsk, Lenin- Prospekt, 30, 634050

E-mail: s-mazikov@mail.ru

ИЗМЕРЕНИЕ ПОГОННОЙ ЕМКОСТИ ОДНОЖИЛЬНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПРОВОДА В ПРОЦЕССЕ ПРОИЗВОДСТВА

С.В. Мазиков

Научный руководитель: ст. преподаватель каф. ФМПК. Г.В. Вавилова

Руководитель-лингвист: Прохорец Е. К., к.п.н.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: s-mazikov@mail.ru

Аннотация. *Описана техническая реализация электроемкостного метода измерения погонной емкости электрического одножильного провода непосредственно в производственной линии.*

Die wichtige Kennzeichnung für Fernmeldekabel, Steuerkabel und Hochfrequenzkabel ist der Kapazitätsbelag. Als regulatives Dokument für die Kontrolle der Kabelkapazität gilt GOST 27893-88 [1], der nur die Regelung der Eingangskontrolle des fertigen Kabelabschnitts bestimmt. Noch im Fertigungsprozess durchgeführte Kontrolle bei der Herstellung von den Bestandteil des Kabels bildenden Einfachleitungen in der Etappe vom Isolationsauftrag auf die leitungsfähige Litze ermöglicht die Kapazitätskontrolle über die gesamte Länge des Werkstücks. Das einzige mögliche Messverfahren der Leitungskapazität stützt sich auf der Verwendung von der Rohrelektrode, die im Wasser der Kühlwanne der extrusiven Linie gebadet wird. Diese Prüfmethode ist in den Erarbeitungen der führenden Firmen umgesetzt, die als Schwerpunkt die Erzeugung von Kontrollinstrumenten für Kabelindustrie haben: Sikora, Zumbach [2].

Der Aufbau vom elektrisch-kapazitiven Messwandler, den man für die Verwirklichung des beschriebenen Verfahrens verwendet, ist auf der Abbildung 1 dargestellt. Der Messwandler der Elektrokapazität besteht aus dem zylinderförmigen Metallgehäuse 1, aus der Rohrmesselektrode 2, aus zwei zusätzlichen Rohrelektroden 3, die vom Gehäuse durch den Isolierstoff 4 abgesondert sind. Die zusätzlichen Elektroden braucht man fürs Schaffen vom homogenen elektrischen Feld auf den Randen von Messelektroden. Die gesteuerte Leitung 5 bewegt sich stetig innerhalb der Rohrelektroden. Die leitungsfähige Litze der Leitung und das Gehäuse des Messwandlers sind mit dem gemeinsamen Punkt (der Erde) verbunden. Die Rohrelektroden sind in Verbindung mit dem Drehspannungsgenerator $\dot{U}$ durch die Eckfrequenz ω gesetzt. Die Stromstärkemessung im elektrischen Kreis der Messelektrode erfolgt unter Verwendung des Stromtransformators 6. Der Messwandler gemeinsam mit der gesteuerten Leitung drinnen wird in der wässrigen Lösung von Salz, Säuren und Basen gebadet, die immer

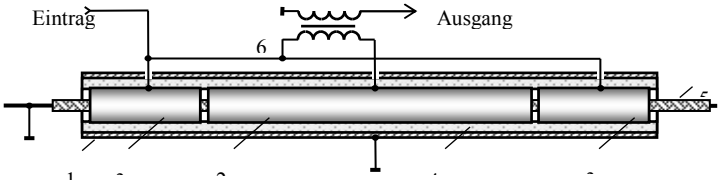


Abb. 1. Aufbau Elektrische kapazitive Sender

im Gebrauchswasser der Kühlwanne der extrusiven Linie enthalten sind.

Der Einfluss von Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit von der wässrigen Lösung aufs Resultat der Kapazitätsmessung der elektrischen Leitung ist unter Verwendung von Mustern der Einfachleitungen mit dem Wert des Kapazitätsbelags von 180 bis 460 pF/m untersucht. Der tatsächliche Kapazitätswert der Muster wurde durch Messung des Kapazitätsbelags nach Aufforderungen von GOST 27893-88 bei Raumtemperatur $(22\pm1)^0$C durch die Nutzung vom reinen Leitungswasser der gleichen Temperatur bestimmt. Die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit von Wasser entstand durch die Auflösung im ursprünglich reinen Leitungswasser des Kochsalzes NaCl, damit erreichte man die Massenkonzentration λ im Bereich von 0 bis 4 g/l.

Auf der Abbildung 2 sind die Ergebnisse des Experiments in Form von Hodographen des Stromverhältniswerts $\dot{I}^*$ von der Änderung des Kapazitätsbelags der Leitung C', pF/m (voll ausgezogene Linien) und Massenkonzentration von Salz λ g/l (punktierte Linien) dargestellt. Die Datenanalyse (Abb. 2) zeigt, dass die Stromamplitude $\dot{I}^*$ wächst geradlinig bei der Steigerung des Kapazitätsbelags der Leitung, deshalb können diese Werte als informative Parameter des Ausgangssignals vom Messwandler der Elektrokapazität verwendet werden. Als Normierungswert der Stromstärke wurde sein Wert beim Fehlen der Leitung im Wandler (was dem Wert des Kapazitätsbelags C'= 0) und $\lambda \to 0$ (destilliertes Wasser) entspricht.

Die Änderung der Massenkonzentration von Salz im analysierenden Abstand ruft die Änderung der Stromamplitude von 10% für Großwerte C' und bis 20% für Kleinwerte hervor. Dementsprechend bedingt die Messung vom Kapazitätsbelag ohne Rücksicht auf diesen Einflussfaktor hohen Messfehler der gleichen Ordnung.

Aufgrund der Analyse der Abbildung 2 kann der Kapazitätsbelag der steuerten Leitung C', (pF/m) unter Verwendung der linearen Funktion der Umwandlung folgender Art:

$$C_{\text{п}} = C_{01}(\lambda) + k_1(\lambda) \cdot I^*, \quad (1)$$

wo $C_{01}(\lambda)$, pF/m und $k_1(\lambda)$, pF/m*A – Gleichanteil und Proportionalitätsfaktor, die Funktionen der Massenkonzentration von Salz im Wasser sind.

Bei der Steigerung der Massenkonzentration von Salz im Wasser wächst einsinnig die Beziehung $t = \operatorname{Re}\dot{I}^* / \operatorname{Im}\dot{I}^*$, die gleich $\operatorname{tg}\varphi$ ist, wo sich der Winkel φ zwischen dem Stromvektor $\dot{I}^*$ und der Blindachse komplexer Zahlenebene befindet. Es ermöglicht die Verwendung von Messergebnissen der Komplexanteile des Stroms $\dot{I}^*$ für die Verstimmung vom Einfluss der Änderungen elektrischer Leitfähigkeit von Wasser über den Ersatz von den Funktionen in der Gleichung (1) C0(λ), pF/m und k(λ), pF/m·A durch die entsprechenden Funktionen C0(t), pF/m und k(t), pF/m·A, die mit genug hohem Näherungsgrad von Polynomen zweiter Grad beschrieben werden:

$$C_{\text{п}} = C_{02}(t) + k_2(t) \cdot I^*, \quad (2)$$

Die Koeffizienten dieser Funktionen werden durch konstruktive Parameter des verwendbaren Messwandlers

der Elektrokapazität bestimmt und befinden sich versuchsmäßig bei der Primäreinstellung des Kapazitätsmessers.

Die Ergebnisanalyse zeigt, dass relativer Messfehler ohne Verstimmung vom Einfluss der Änderungen elektrischer Leitfähigkeit 20% erreichen kann, bei der Nutzung von Verstimmung unterscheiden sich aber die nach der Formel (2) berechneten Werte des Kapazitätsbelags für angegebenen Variationsbereichen von tatsächlichen Werten nicht mehr als um 2,5%. Durch die Einschränkung der Variationsbereichen von den

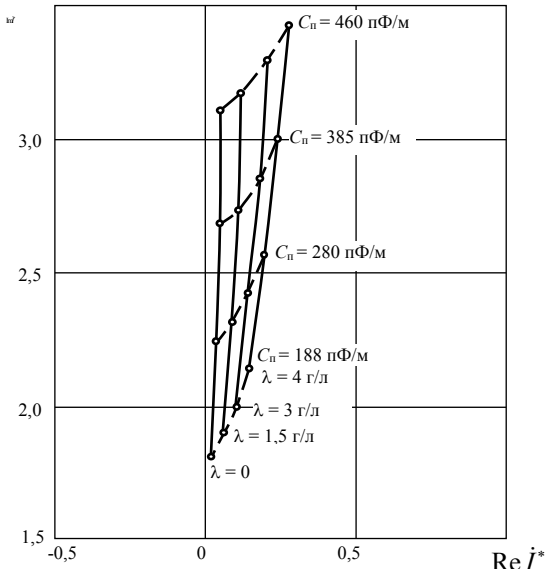


Abb. 2. Hodographen des Signalgebers der elektro-kapazitiven Umformer von Kapazität pro Längeneinheit des elektrischen Drahtes C_n und Salzgewichtskonzentration λ

Einflussfaktoren kann der angegebene Messfehler mehrfach verringert werden.

Es ist angezeigt, dass die Änderung der spezifischen Leitfähigkeit der wässrigen Lösung infolge der Salzigkeitsänderung von Wasser, in das elektrisch-kapazitiver Messwandler eingetaucht wird, der Änderungen von seiner Temperatur und vom Mix von Zusatzstoffen einen erheblichen Einfluss auf die Kontrollergebnisse bei der Fertigungskontrolle vom Kapazitätsbelag der elektrischen Leitung nimmt. Das Verfahren der Verstimmung vom Einfluss der angegebenen Faktoren auf die Kontrollergebnisse ist betrachtet, das auf der indirekten Messung der spezifischen Wärmeleitfähigkeit und dem Vornehmen der entsprechenden Korrektur in die Umwandlungsfunktion beruht. Es wird nachgewiesen, dass die Verwendung von diesem Verstimmungsverfahren mehrfache Verringerung des Messfehlers ermöglicht [1].

QUELLENVERZEICHNIS

1. GOST (State Standard). (1989). 27893-88 Kommunikationskabel . Methoden der Tests, Moskau: Standards Verlag
2. CAPAC® / FFT, Kapazitätsmesssysteme für Kabelproduktionslinien, Zumbach Electronic AG, SCHWEIZ: http://www.zumbach.com/pdf/Literature_DE/Catalogs/CAPAC/CAPAC_Familie_CAPA.002.0002.D.pdf

DISSIMILAR FRICTION STIR WELDING OF AL-6061 TO ULC STEEL

Y. Helal[1,a], Z. Boumerzoug[2,b]*,

Scientific Supervisor: Prof., Dr. Zakaria Boumerzoug

[1]Department of Hydrocarbon/University of Ouargla/ Ouargla/ Algeria

[2,b]Department of Mechanical Engineering/ University of Biskra/Biskra/ Algeria

[a]*E-mail : *zboumerzoug@yahoo.fr

СВАРКА РАЗНОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ: АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА AL-6061 И УЛЬТРАНИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ МЕТОДОМ ТРЕНИЯ С ПЕРЕМЕШИВАНИЕМ

Ю. Хелал[1,a], З. Боумерзоуг[2,b]*,

Научный руководитель: профессор, кандидат наук, Закария Боумерзог

Кафедра Углеводорода/ Университет Уаргла/ Уаргла/ Алжир

Кафедра Машиностроения/ Университет Бискра/ Бискра/ Алжир

[a]*E-mail : *zboumerzoug@yahoo.fr

Аннотация. *Микроструктура и механические свойства разнородных материалов, сваренных методом трения с перемешиванием, зависят от таких параметров, как частота вращения инструмента, скорость подачи, смещение и профиль штыря. В данной работе проводится исследование микроструктуры и прочностных характеристик алюминиевого сплава al 6061 и ультранизкоуглеродистой стали, полученных способом сварки трением с перемешиванием с использованием различных скоростей движения, частот вращения и коррекции на инструмент.*

Introduction. Friction stir welding (FSW) is potentially a practicable joining process for dissimilar materials. Friction stir welding (FSW) is a solid state process during which a non-consumable rotating tool with a specially designed pin and shoulder is inserted into the abutting edges of sheets or plates to be joined and subsequently traversed along the joint line [1]. The objective of this work is to focus on the effect of traverse speeds, rotating speed and tool offset on the mechanical properties, microstructural characteristics of the friction stir welded 6013 aluminum alloy to ultra low carbon steel.

Experimental procedure: The dissimilar materials joined by FSW process are a 6061-T6 aluminum alloy and ultra low carbon steel. 6061-T6 aluminum alloy and ultra low carbon steel sheets with the thicknesses of 3 mm and 0.8 mm, respectively, used in this research as the base materials. Their chemical compositions are given in Tab. 1 and 2 respectively.

Table 1

Chemical composition of 6061-T6 aluminum alloy

% (Wt.)	Al	Cr	Cu	Fe	Ga	Mg	Mn	Si
6061-T6 Al alloy	92,8	0.19	0.24	0.44	0.015	0.92	0.05	0.56

Table 2

Chemical composition of Ultra low carbon steel

% (Wt.)	C	Mn	Si	S	P	N
Ultra low carbon steel.	0.013	0.136	0.01	0.005	0.0132	<0.008

The dissimilar materials were joined by FSW process with a lap joint configuration. In this process, two lapped plates (Steel and aluminum alloy) are clamped. A rotating tool is vertically plunged through the upper plate and partially into the lower plate (steel) and traversed along the desired direction joining the two plates. In our case, the rotating pin (pin Ø= 5 mm) was gently pushed to the Al-6061-T6 sheet until the pin tip entered (tool offset) into the ultra low carbon steel. The different welding parameters are presented in Table 3. The tool utilized for FSW was made of steel X40CrMoV51 (Quenched and tempered with 50 HRC).

Table 3

The different welding parameters

Sample	Rotational speed (tr/min)	Welding speed (mm/min)	offest	Observation
1	800	50	-0.1	No welding
2	1800	100	-0.1	Welding, with a big Crack and intermetallic thickness is higher
3	1200	50	-0.1	Welding, small Crack
4	1200	100	+0.1	Welding, without defect, intermetallic thickness decreases
5	1200	200	+0.1	Welding, intermetallic thickness decreases
6	1200	400	+0.1	Welding, intermetallic thickness decreases

For microstructural analysis, the FSW samples were cross-sectioned perpendicular to the welding direction, polished and then etched with a solution of a standard metallographic procedure. The aluminum side was etched by a Killer's solution (HCl: 22.5%, HF: 7.5%, HNO_3: 7.5%, H_2O: bal.). The microstructure and quantitative chemical analyses of the joints were performed by an optical microscope and scanning electron microscope (SEM, Zeis Ultra55). The joint strength was evaluated on a tensile testing machine (Zwick 50 kN) using a crosshead speed of 0.5 mm/min at room temperature. The mechanical properties of the joints were measured during overlap shear testing. The tensile specimens with a gauge length of 80 mm and width of 10 mm were prepared. The tensile properties of each joint were evaluated using five tensile specimens cut from the same joint.

3. Results and Discussion

3.1. Microstructures. The general view of welded dissimilar materials, 6061-T6 aluminum alloy and ultra low carbon steel lap welds is shown in Figure 1.

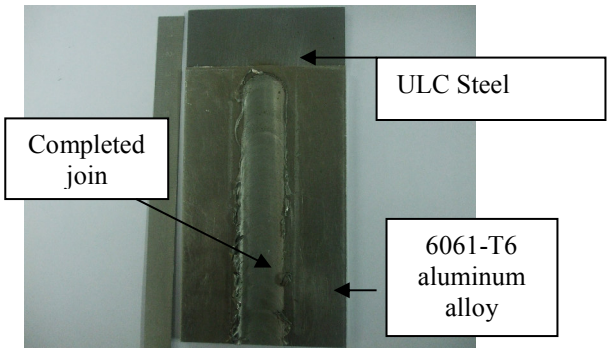


Fig. 1 . General view of a completed join

The effect of welding parameters on microstructural evolution of welded join is presented in Figure 2.

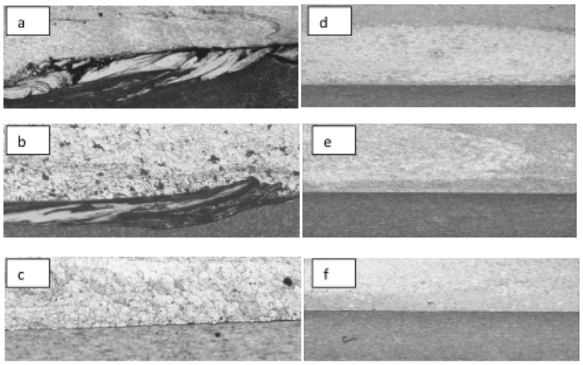


Fig. 2. Microstructural evolution in welded join by friction stir welding of aluminum alloy AL6061-T6 to ultra low carbon steel after different (a) Rotational speed 800 tr/min, Welding speed 50 mm/min and offest -0,1 mm (b), Rotational speed 1800 tr/min, Welding speed 100 mm/min and offest -0,1 mm, (c) Rotational speed 1200 tr/min, Welding speed 50 mm/min and offest -0,1 mm. (d) Rotational speed 1200 tr/min, Welding speed 100 mm/min and offest + 0,1 mm. (e) Rotational speed 1200 tr/min, Welding speed 100 mm/min and offest + 0,1 mm. and (f) Rotational speed 1200 tr/min, Welding speed 400 mm/min and offest + 0,1 mm.

3.2. Tensile strength. The IMC thickness effect on tensile strength of welded joint is presented in Figure 3. It is clear that the tensile strength increases by decreasing the IMC thickness in welded joint. The tensile test confirms the microstructural observation**,** because the highest tensile shear is obtained for thin IMC (Figure 4f). Kimapong and Watanabe [2] demonstrated that the tensile strength of the dissimilar joints between A5083 aluminum alloy and SS400 steel was mainly affected by the thickness of IMC layer, i.e., the shear load decreased of the joint due to producing a thick $FeAl_3$ intermetallic compound (IMC) at the interface of a lap joint produced by FSW.

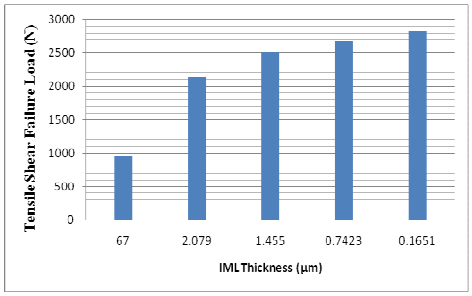


Fig. 3. Tensile shear strength vs IMC thickness of welded joint 6061-T6 aluminum alloy to ultra low carbon steel

4. Conclusion. The microstructure and strength properties of friction stir welded 6061-T6 aluminum alloy to ultra low carbon steel have been investigated. The results show that friction stir welding can be used for the joining of dissimilar 6061-T6 aluminum alloy and to ultra low carbon steel. The tensile strength increases by decreasing the thickness of IMC layer decreases**.****Acknowledgement:** The authors would like to express their sincere thanks to Aude Sinar from IMAP , SST/IMMC Ecole Polytechnique de Louvain , Belgique , for the facilities and Norbinton for his experimental collaboration**.**

REFERENCES

1. Mishra, R. S., Sarathi, P., Kumar, De N. (2014). Friction Stir Welding and Processing, Springer International Publishing Switzerland.
2. Kimapong, K., Watanabe, T., (2005). Materials Transactions, Vol. 46, No. 4, 835- 84.

COOLING OF A METAL TARGET AFTER INTENSE ION BEAM IRRADIATION

A.B. Zhunussova[1], Y.I. Isakova[1], X.P. Zhu[2]

Scientific supervisor: PhD, Associate professor Y.I. Isakova

[1]Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 2a, 634028

[2]Dalian University of Technology, China, Dalian, Linggong Road, 2, Ganjingzi District, 116024

E-mail: aiman357@mail.ru

ДИНАМИКА ОХЛАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ МИШЕНИ ПОСЛЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ИМПУЛЬСНОГО ИОННОГО ПУЧКА

А.Б. Жунусова[1], Ю.И. Исакова[1], К.П. Жу[2]

Научный руководитель: к.т.н, доцент Ю.И. Исакова

[1]Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 2а, 634028

[2]Даляньский технологический университет,

Китай, г. Далянь, ул. Линггонг, 2, район Ганджинджи, 116024

E-mail: aiman357@mail.ru

Аннотация. *Представлены результаты исследования динамики остывания металлической мишени после воздействия на нее импульсного ионного пучка с плотностью энергии 3-5 Дж/см^2. Эксперименты проведены на ионном ускорителе ТЕМП-4М (длительность импульса – 150 нс, ускоряющее напряжение – 250-300 кВ). Динамику остывания теплового отпечатка, формируемого мощным ионным пучком на мишени, регистрировали в режиме видео съемки с помощью тепловизора. Выполнен анализ и определение физического механизма охлаждения мишени в разных экспериментальных условиях: в вакуумной диодной камере ускорителя и на воздухе.*

One of the key problems in science and techniques is the development of new methods of surface treatment for improving the exploitation properties of the materials. Intense ion beam treatment is one of the progressive methods which technologically lead to the decision of this problem. Powerful ion beams [1] with energies ranging from 50 keV to 10 MeV, ion currents from1 kA to 10 MA, and pulse durations from 10 to 1000 ns are usually generated in the diodes with magnetic insulation [2].These intense pulsed ion beams (PIB) are expected to be applied to material processes since they have unique properties.

In order to obtain the material with desirable properties it is necessary to choose an optimal technological regime of treatment. In the development of the new high-tech accelerators which are going to be used for the materials surface modification, the main objective is to obtain the ion beam with the maximum energy input to the target and, more importantly, a uniform energy density distribution over the entire area of a treated item. Therefore, one of the most important parameters of the PIB, which is necessary to control, is the distribution of the energy density over the cross section.

For measuring the cross-sectional energy distribution of the beam an infrared imaging technique has been designed [3,4].The proposed technique has allowed to rapidly evaluate a large number of intense-ion-beam

configurations for beam optimization, and to make quantitative measurements of beam energy-density profiles. The studies were performed using the TEMP -6 pulsed ion beam accelerator [5] located in Dalian University of Technology in China and the TEMP-4M accelerator [6] in Tomsk Polytechnic University in Russia.

The parameters of the ion beam were diagnosed by the thermal imprint on the target using both the Fluke TiR10 and Fluke Ti400 infrared cameras. The later allows for video recording.The registration scheme is shown in Fig. 1. As a target a steel plate with the thickness of 100 microns was used. To increase its emissivity the rear surface of the target was sprayed with the flat black paint (ε = 0,90). The thermal imprint of the beam was recorded by the infrared camera through the CaF2 infrared transmitting window at the TEMP-4M accelerator and the BaF_2 window at the TEMP-6 accelerator.

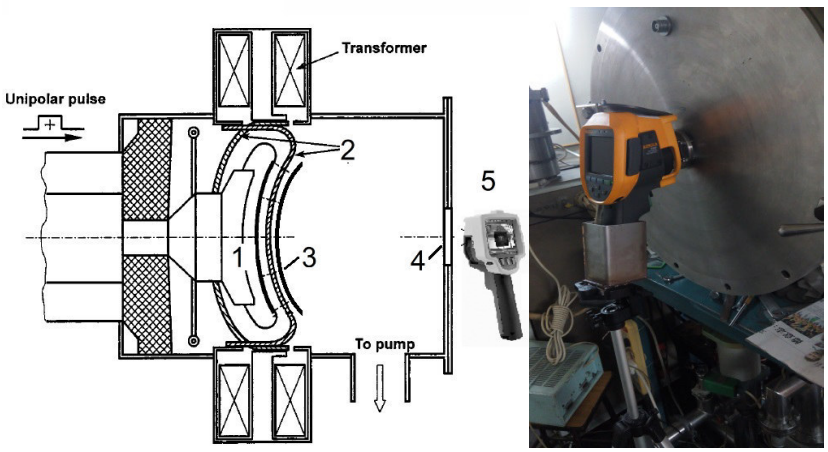
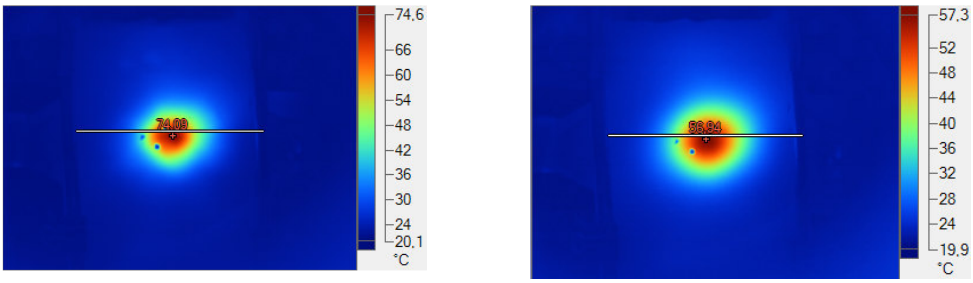


Fig. 1.Schematic of the infrared imaging diagnostic and a photograph the IR camera:
1 – anode with a dielectric covering; 2 – cathode; 3 – foil target; 4 - BaF_2 – window; 5 – IR-camera

Due to harmfull effect of bremstrellung radiation, which is produced during the ion beam generation, on both personal and electronic equipment such as IR camera, we can not leave the IR camera near the accelerator during its operation. The temperature on the target is therefore recorded after approximatelly 5 seconds since the arrival of an ion beam to the target. Because of the delay in temperature measurements we are unable to accurataly estimate the maximum temperature rise in the target caused by an ion beam irradiation. Therefore, it was important to study how the target, located in the diode chamber, is cooled down in vaccum conditions. To study the dynamics of target cooling in vaccum, we used an ion beam to create a temperature rise in the target and then measured the temperature at one point every 5 seconds using the Fluke Ti400 infrared camera in the video recording mode. Fig. 2 shows infrared images of the beam caprured after the beginning of the shot and after 5 seconds.



(a) *(b)*

Fig. 2.Infrared image of the ion beam imprint on the target taken at the moment of the beam arrival (a) and after 5 seconds (b). The line shows the place of cross section displayed in Fig. 2.

One can see that the highest temperature at the point decreases from 74^0C to 56^0C for 5 seconds. Fig. 3 shows the comparison of the cross sectional temperature distribution profiles (cross section shown in Fig.2) at the beginning of the ion beam shot (curve 1) and after 5 seconds (curve 2). To understand the mechanism involved in heat transfer in the vacuum chamber, we performed experiments in the air and compared the rate of cooling for vacuum and air environment. It was assumed that the main models involved in heat transfer in vacuum chamber are though the conduction and radiation. Since the vacuum chamber is pressurized to 10^{-4} Pa in order to ensure the generation and propagation of ion and electron beams, the contribution of heat convection to the target cooling was assumed to be negligible.

To research how the target is cooled down in the air, we used a soldering gun to locally heat the target and then measured the temperature at one point every 5 seconds. Fig. 4 shows the decrease in temperature with time for the target being located in the vacuum chamber and for the target placed at the room temperature.

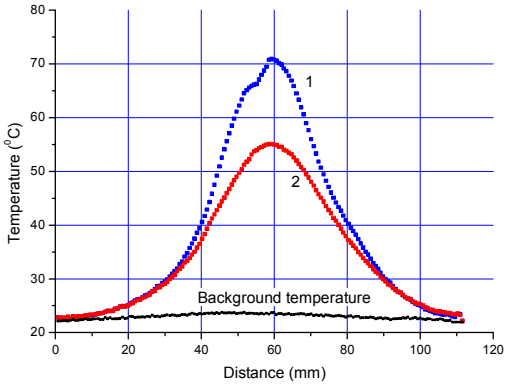


Fig. 3. Distribution of the temperature over the cross section (Fig. 1) at the beginning of the ion beam shot (curve 1) and after 5 seconds (curve 2). Background temperature at the target is shown to display the rise in temperature caused by ion beam pulse

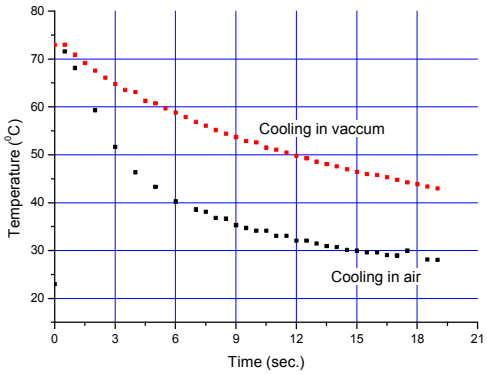


Fig. 4. Dynamics of target cooling in the vacuum chamber after ion beam irradiation (red curve) and in the air (black curve)

According to the data shown in Fig.4 the target placed in air cools faster than that in the vacuum chamber. It shows that the higher rate of hear transfer observed in the experiments in the atmosphere is due to the action of the three mechanisms of cooling, which are convection, conduction and radiation, while in the vacuum chamber only the last two are mainly involved. **Acknowledgements**. This work was supported by the Science State Project of Russia under Grant No. 2159 and by National Natural Science Foundation of China under Grants Nos. 51371043 and 51321004, and the 111 project.

REFERENCES

1. Pushkarev, A., Isakova, Y., Khailov, I. (2015) Intense ion beam generation in a diode with explosive emission cathode in self-magnetically insulated mode //European Physical Journal D, 69 (2), art. no. 40
2. Humphries,S.(1977) Self Magnetic Insulation of Pulsed Ion Diodes // Plasma Phys., vol. 19, pp. 399–406
3. Davis, H. A., Bartsch, R. R., Olson, J. C., Rej, D. J., Waganaar. W. J. (1997) J. Appl. Phys. 82 (7), 3223
4. Isakova,Y. I. (2011) Proceedings of Pulsed Power Conference (PPC) IEEE pp. 334 – 340
5. Zhu, X. P., Lei, M. K., Ma, T. C. (2002) Characterization of a high-intensity bipolar-mode pulsed ion source for surface modification of materials. Review of Scientific Instruments, 73 (4), p. 1728
6. Pushkarev, A. I., Isakova, Y. I. (2013) A gigawatt power pulsed ion beam generator for industrial applications //Surface and Coatings Technology, 228 (SUPPL.1), pp. S382-S384

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ХАРАКТЕРИСТИК СЕНСОРОВ ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ОЛОВА С ДОБАВКАМИ СЕРЕБРА И ИТТРИЯ В ОБЪЕМЕ

А.В. Алмаев, Н.К. Максимова
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. В.И. Гаман
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: almaev_alex@mail.ru

TEMPERATURE DEPENDENCE OF CHARACTERISTICS OF THE HYDROGEN SENSORS BASED ON THIN FILMS OF TIN DIOXIDE WITH ADDITIVES OF SILVER AND YTTRIUM IN THE BULK

A.V. Almaev, N.K. Maksimova
Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.I. Gaman
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenina ave., 36, 634050
E-mail: almaev_alex@mail.ru

Abstract. *The results of studies of the temperature dependence of characteristics of the hydrogen sensors based on thin films of tin dioxide with additives of silver and yttrium in the bulk are presented in this work. The results of experiment are shown that the introduction of silver and yttrium in the bulk of thin films Pt/Pd/SnO_2:Sb results to growth of the resistance in the clean air and growth of the response to hydrogen.*

Сенсоры на основе тонких пленок Pt/Pd/SnO_2:Sb обладают наибольшей чувствительностью к H_2 вплоть до концентраций равных 10 ppm [1, 2]. Однако, характеристики сенсоров водорода на основе Pt/Pd/SnO_2:Sb в течение долговременной эксплуатации изменяются. Известно [3], что одним из способов решения этой проблемы является модификация материала чувствительного элемента сенсоров добавками металлов в объеме.

В качестве объекта исследований в данной работе были выбраны сенсоры на основе тонких поликристаллических пленок диоксида олова с нанесенными на поверхность мелкодисперсными слоями платины и палладия, а также введенными в объем добавками серебра и иттрия Pt/Pd/SnO_2:Sb, Ag, Y. Чувствительный материал сенсоров был получен магнетронным распылением мишени, состоящей из сплава олова и сурьмы (0,51 ат.% Sb), на постоянном токе. Сурьма играет роль мелкой донорной примеси и ее введение в объем позволяет снизить рабочее сопротивление сенсоров. Толщина пленок составляла 100 нм. Мелкодисперсные слои платины и палладия наносили на поверхность диоксида олова тем же магнетронным распылением. Процесс изготовления сенсоров подробно описан в работе [1]. Содержание добавок в объеме пленок оценивалось отношением площадей распыляемой мишени S_{Sn} и поверхности кусочков металлов S_m (m = Ag, Y). На основе специальных исследований было установлено оптимальное отношение S_m/S_{Sn}, которое приводит к наиболее приемлемым параметрам сенсоров, и для исследуемых сенсоров оно составляло $S_{Ag}/S_{Sn} = 3 \times 10^{-3}$ and $S_Y/S_{Sn} = 3 \times 10^{-3}$.

Измерения проводились в режиме постоянного нагрева при помощи стенда, который позволяет измерять проводимость сенсоров в атмосфере чистого воздуха и при подаче газа с погрешностью менее одного процента, контролировать температуру нагрева сенсоров и уровень влажности в измерительной камере. За отклик сенсора G_H/G_0 принимали отношение проводимости в атмосфере чистого воздуха G_0 и проводимости в газовой смеси содержащей водород G_H.

Введение в объем пленок SnO_2 Ag и Y приводит к росту сопротивления R_0 в атмосфере чистого воздуха. Для сенсоров на основе Pt/Pd/SnO_2:Sb, Ag, Y R_0 = 26,4 МОм при T = 300 K, в то время как для пленок Pt/Pd/SnO_2:Sb при этой же температуре R_0 = 4,14 МОм. Введенные в объем и на поверхность пленок диоксида олова металлы создают глубокие центры в запрещенной зоне полупроводника. По температурной зависимости сопротивления пленок в чистом воздухе (рис. 1) были установлены энергии активации этих центров. Стоит отметить, что температурная зависимость R_0 для металлооксидных полупроводников имеет N-образный характер, что не характерно для большинства полупроводников. Такой вид зависимости вызван тем, что в широком диапазоне температур сопротивление пленок металлооксидных полупроводников сильно зависит от хемосорбции кислорода, содержащегося в атмосфере, а также от состояния хемосорбированного на поверхности пленки кислорода [1].

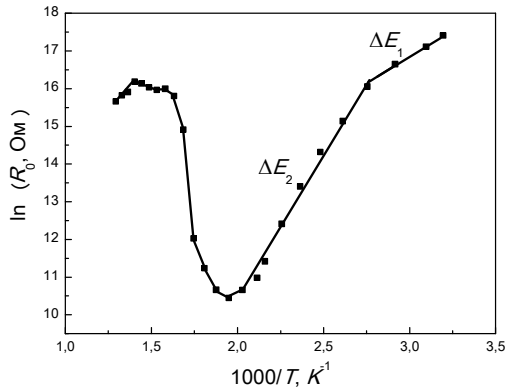


Рис. 1. Температурная зависимость сопротивления пленок Pt/Pd/SnO_2:Sb, Ag, Y в атмосфере чистого воздуха

Падению сопротивления при увеличении рабочей температуры сенсора на основе Pt/Pd/SnO_2:Sb, Ag, Y от 300 K до 360 K соответствует энергия активации ΔE_1 = 0,23 ± 0,01 эВ, а в диапазоне от 360 K до 500 K ΔE_2 = 0,69 ± 0,04 эВ. Вид зависимости, представленный на рисунке 1, мало чем отличается от такой же зависимости для пленок Pt/Pd/SnO_2:Sb [1]. Однако, в этом случае ΔE_1 = 0,11 эВ и ΔE_2 = 0,17 эВ. Таким образом, можно сделать вывод, что значительно большее сопротивление для пленок Pt/Pd/SnO_2:Sb, Ag, Y вызвано образованием более глубоких центров в запрещенной зоне полупроводника. Как упоминалось ранее, на сопротивление пленок оказывает влияние хемосорбция кислорода на поверхности SnO_2, дальнейший рост R_0 при увеличении рабочей температуры приборов вызван увеличением поверхностной плотности хемосорбированного кислорода.

На рисунке 2 представлена температурная зависимость отклика сенсоров на основе Pt/Pd/SnO_2:Sb, Ag, Y при воздействии 100 *ppm* водорода. Увеличение рабочей температуры сенсоров способствует возрастанию поверхностной плотности центров адсорбции для молекул H_2.

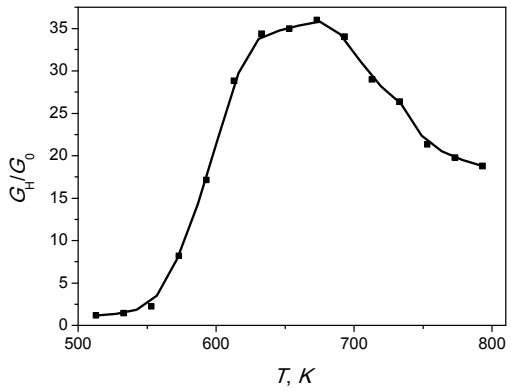


Рис. 2. Температурная зависимость отклика сенсоров водорода на основе тонких пленок Pt/Pd/SnO_2:Sb, Ag, Y при воздействии 100 ppm водорода

Роль центров адсорбции на поверхности пленок SnO_2 выполняет ранее хемосорбированный кислород. Зависимость G_H/G_0 от рабочей температуры сенсоров имеет максимум при T_{max} = 673 *K*, что совпадет с этой же величиной для пленок Pt/Pd/SnO_2:Sb [1]. Спад зависимости обусловлен тем, что при высоких температурах проявляется процесс десорбции кислорода и как следствие этого уменьшение отклика. Введение серебра и иттрия ведет к незначительному увеличению отклика сенсоров на водород. Величина G_H/G_0 для пленок модифицированных Ag и Y составляет 30, а для пленок Pt/Pd/SnO_2:Sb 25. Можно предположить, что кроме описанных выше процессов, добавки серебра и иттрия ведут к увеличению поверхностной плотности хемосорбированного кислорода.

Работа выполнена в рамках Программы Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере «УМНИК» (договор № 8039 ГУ2015).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Севастьянов Е.Ю., Максимова Н.К., Новиков В.А., Рудов Ф.В., Сергейченко Н.С., Черников Е.В. Влияние добавок Pt, Pd, Au на поверхности и в объеме тонких пленок диоксида олова на электрические и газочувствительные свойства // Физика и техника полупроводников. – 2012. – Т. 46. - №. 6 - С. 820 - 828.
2. V.I. Gaman, N.K. Maksimova, A.V. Almaev, N.V. Sergeychenko. Effect of humidity on characteristics of hydrogen sensors based on nanocrystalline SnO_2 thin films with various catalysts // Key Engineering Materials. – 2016. – Vol. 683. – P. 353-357.
3. Sahar Vahdatifar, Abbas Ali Khodadadi, Yodollah Mortezavi. Effects of nanoadditives on stability of Pt/SnO_2 as a sensing material for detection of CO // Sensors and Actuators B. – 2014. – Vol. 191. – P.421-430.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ПОРИСТОГО НИКЕЛИДА ТИТАНА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРНЫХ РЕЖИМАХ СВС

К.В. Алмаева, Ю.Ф Ясенчук., Н.В.Артюхова

Научный руководитель: к.ф.-м.н., с.н.с Ю.Ф Ясенчук

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: nii_mm@sibmail.com

STRUCTURAL FEATURES OF FORMATION OF POROUS NiTi AT DIFFERENT TEMPERATURES OF SHS

K.V. Almaeva, Yu.F. Yasenchuk, N.V. Artyukhova

Scientific supervisor: Candidate of Physico-Mathematical Sciences, Senior Research Officer Yu.F.Yasenchuk

National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: nii_mm@sibmail.com

***Abstract**. When comparing the phase composion of SHS TiNi-based porous alloys, produced by both closed and flow type reactors, with specimens additionally annealed in vacuum, it's to be noted that the thermal contribution of the gas flow is sufficient to form segregation zones around the pore, but isn't enough for complete recrystallization. Moreover, segregation reduces the strength of porous alloy, since the TiNi-Ti2Ni interface appears, which is the site of crack initiation.*

В настоящее время сплавы на основе никелида титана, в том числе пористые, являются наиболее яркими представителями класса материалов с памятью формы. Они проявляют высокие физико-механические и электрохимические свойства, проницаемость, биохимическую и биомеханическую совместимость с живыми тканями организма и находят более широкое применение в различных областях медицины [1, 2].

Световой микроскопией и РЭМ были исследованы образцы, полученные методом 1 и методом 2. Первый метод СВС (метод 1) – метод с закрытым реактором, второй метод СВС (метод 2) – с проточным реактором. Образцы получали по методу 2 для того, чтобы оценить степень сходства их микроструктуры со структурой образцов полученных методом 1. При методе 2 задавали начальную температуру синтеза, исходя из анализа микроструктуры образцов метода 1 и известных термограмм горения [1].

Из 6 фрагментов, вырезанных из единой пористой заготовки никелида титана, полученной 1-м методом СВС, выделили четыре характерные температурные зоны: зоны постоянного горения (наиболее мелкие поры), зона крупных пор (переход от постоянного к послойному режиму горения), зона тонких слоев послойного горения, зона толстых слоев послойного горения.

В каждом из образцов №1–№6 наблюдали различные структуры характерные для различных температурных зон горения. Большой градиент температуры в шихте в момент начала синтеза привел к тому, что различные начальные температуры привели к формированию различных макроструктур и фазовых структур в каждом образце. Для того чтобы проверить соответствие начальных температур

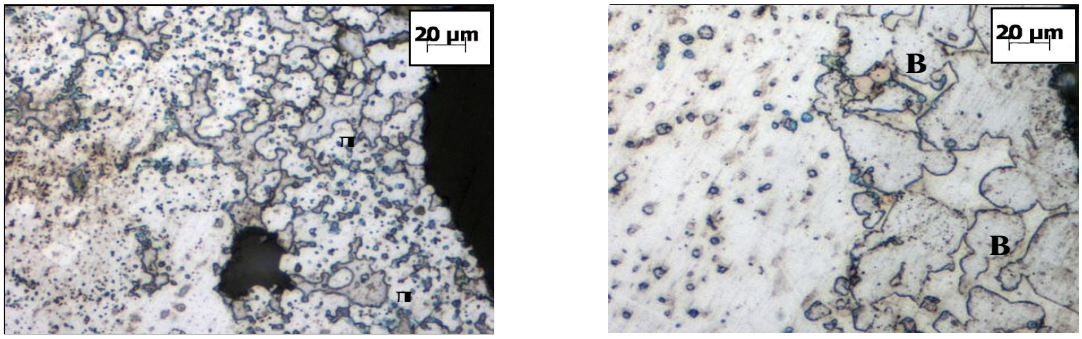
синтеза и фазовых структур в образцах полученных по методу 1, дополнительно провели серию экспериментов по методу 2, в которых каждый образец получали, поджигая при определенной индивидуальной температуре.

Отталкиваясь от макроструктуры образцов, полученных методом 1, и известных термограмм горения назначали температуру зажигания образцам в методе 2.

- зона толстых слоев послойного горения – 300 ºС
- зона тонких слоев послойного горения – 350 ºС;
- зона крупных пор (переход от постоянного к послойному режиму горения) – 400 ºС–450 ºС;
- зоны постоянного горения (наиболее мелкие поры) – 500 ºС;

Главным отличием микроструктуры образцов, полученных методами 1 и 2, является соотношение перекристаллизованных и неперекристаллизованных перитектических зон. В образцах, полученных по методу 2, практически не обнаружено зон перекристаллизации областей дендритной ликвации. Это свидетельствует о недостаточности тепла в зоне структурирования для отжига первичной структуры сплава, полученной в результате СВС по методу 2. С целью выяснения возможности перекристаллизации перитектических структур, 6 образцов, полученные по методу 2, дополнительно были подвергнуты отжигу в вакуумной печи при 1000 ºС 35 мин.

В процессе отжига в вакуумной печи образцов, полученных по методу 2, произошла перекристаллизация фаз Ti_2Ni и TiNi, в результате которой области дендритной ликвации преобразовались во вторичный твердый раствор с расположенными в нем вторичными кристаллами. После отжига дендриты и перитектику в образцах не обнаружили. При этом междендритная фаза (Ti_2Ni) образовала вторичные кристаллы, а дендриты – вторичный твердый раствор (Рис.1).



а *б*

Рис. 1. Микроструктура поверхностного слоя в пористом сплаве: а – до отжига; б – после отжига; Д – дендриты; В – вторичные кристаллы

Проведенное сравнительное исследование пористых сплавов полученных двумя методами СВС с различной схемой заполнения реактора инертными газами позволило выявить разницу в микроструктуре продуктов реакции. Установлено, что различия в микроструктуре в основном связаны с процессами теплообмена в волне горения и процессами перекристаллизации под действием газов. Общепринятая кондуктивная теория СВС предполагает кондуктивный механизм передачи тепла в волне горения и не учитывает влияние примесного газовыделения [3]. Предполагается, что: во-первых, основными физико-химическими процессами, определяющими скорость распространения фронта горения являются теплопроводность; во-вторых, ширина зоны прогрева и зоны реакции намного превышают размер отдельных частиц, из которых состоит исходная смесь. На практике размеры зон прогрева и реакции

некоторых СВС-систем часто сопоставимы с размерами частиц крупнодисперсного компонента. Поэтому допускать упрощения о тепловой гомогенности таких СВС-систем, в том числе и для системы Ti–Ni, некорректно, так как примесные газы, выделяющиеся в волне горения, способны влиять на движение расплава, скорость процесса и структуру конечного продукта синтеза [4, 5].

Тепловой вклад газов в формирование микроструктуры образцов, полученных по методу 1 и 2, существенно различается. При методе 1 газ заполняет реактор, создавая слабое избыточное давление. Дополнительный тепловой вклад в формирование структуры сплава при этом создает газ, выделяющийся в зоне реакции. При методе 2 проточный газ, постоянно протекая через реактор, переносит дополнительное тепло от внешнего нагревателя в зону структурирования сплава.

Вакуумный отжиг образцов полученных по методу 2 позволил установить локализацию зон перекристаллизации. Сравнение образцов до и после отжига показало, что зоны дендритной ликвации и зоны перекристаллизации располагаются вдоль поверхности макропор, через которые фильтруется газ из реакционной зоны в зону структурирования.

Сравнение позволило сделать вывод о том, что теплового вклада фильтрующихся газов хватает на формирование зон дендритной ликвации вблизи пор, но не достаточно для прохождения перекристаллизации этих зон. Таким образом, проточный метод наполнения реактора газом приводит к большим тепловым потерям и более быстрому охлаждению слитка, чем в закрытом реакторе. Поскольку дендритная ликвация приводит к появлению межфазной границы TiNi–Ti_2Ni, которая является местом зарождения трещин при разрушении сплава, можно сказать, что с точки зрения прочности пористых слитков проточный метод СВС является менее предпочтительным. Статья написана в рамках научного проекта (№ 8.1.42.2015), выполненного при поддержке Программы «Научный фонд Томского государственного университета им. Д.И. Менделеева» в 2015-2016 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гюнтер В.Э., Ходоренко В.Н., Ясенчук Ю.Ф., и др. Никелид титана. Медицинский материал нового поколения. – Томск: Изд-во МИЦ, 2006. – 296 с.
2. Гюнтер В.Э., Ходоренко В.Н., Чекалкин Т.Л., и др. Медицинские материалы и имплантаты с памятью формы. Медицинские материалы с памятью формы. – Томск: Изд-во МИЦ, 2006. – Т.1. – 534 с.
3. Мержанов А.Г. Теория «безгазового» горения // Archiwum Procesow Spalania. – 1974. – Т.5. – №1. – С. 17–39.
4. Вершинников В.И., Филоненко А.К. О зависимости скорости «безгазового» горения от давления // Физика горения и взрыва. – 1978. – Т.14. – № 5. – С. 42–47.
5. Найбороденко Ю.С., Касацкий Н.Г., Лавренчук Г.В. и др. Влияние термической обработки в вакууме на горение безгазовых систем // Горение конденсированных и гетерогенных систем: Матер. VI Всес. Симп. по горению и взрыву. – Черноголовка, 1980. – С. 74–77.

ЗАВИСИМОСТЬ РЕЖИМОВ ОСАЖДЕНИЯ ОКСИДА ТИТАНА ОТ ПАРАМЕТРОВ ИСТОЧНИКА ПИТАНИЯ МРС

М. А. Андреева, Ю.Н. Юрьев
Научный руководитель: заведующий лабораторией кафедры ЭФ ТПУ, Ю. Н. Юрьев
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: maa7@tpu.ru

DEPENDENCE OF TITANIUM OXIDE DEPOSITION MODES AND PARAMETERS OF MAGNETRON SYSTEM POWER SUPPLY

M. A. Andreeva, Y. N. Yurjev
Scientific Supervisor: Head of the Laboratory Department of EP TPU, Y. N. Yurjev
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: maa7@tpu.ru

Abstract. *The article gives a look on researches of various parameters influence (power sources, oxygen flow, the pressure in the chamber and so on) on the magnetron sputtering system work using the method of titanium sputtering in the atmosphere of oxygen. The use of different power sources influences on the deposition rate and film properties*

Введение. Тонкоплёночные покрытия оксида титана вызывают повышенный интерес, прежде всего, благодаря их способности к супергидрофильности и фотокатализу. Например, керамическая плитка, оконное стекло и т.д. с такого рода покрытиями дольше не загрязняются и, более того, проявляют бактерицидность, что особенно актуально для медицинских учреждений [1]. Материалы с TiO_2 покрытиями применяются в фильтрах для очистки воды и воздуха от органики и перспективны для промышленного катализа, преобразователей солнечной энергии, ликвидации загрязнений водных объектов, химической промышлености и оптике [2].

В настоящее время самым распространенным методом получения покрытий оксида титана является магнетронное распыление. Однако распыление титана в среде, содержащей кислород, приводит к ряду проблем, которые делают процесс осаждения нестабильным. Это приводит к существенному ухудшению качества получаемых плёнок.

Одним из таких эффектов является гистерезис параметров магнетронного разряда, который связан с резким переходом мишени от чистого в окисленное состояние и зависящий как от количества кислорода в камере, так и от параметров источника питания. В зависимости от того, в какой точке на гистерезисной кривой работает магнетрон, во многом зависят параметры покрытий оксида титана [3].

Таким образом, цель работы состоит в исследование влияния параметров источника на гистерезисную характеристику МРС с дисковой мишенью.

Материал и методика исследований. Исследование гистерезисных характеристик осуществлялось на дисковом магнетроне с диаметром мишени 90 мм. Мишень толщиной 8 мм была выполнена из титана

марки ВТ-1-0. Остаточный вакуум составлял не хуже, чем $8 \cdot 10^{-3}$ Па, рабочее давление составляло $1 \cdot 10^{-1}$ Па. Поток аргона в рабочую камеру поддерживался постоянным 10,66 см^3/мин, а поток кислорода изменялся в диапазоне от 0 до 24 см^3/мин. Измерение зависимостей рабочего напряжения МРС от потока кислорода проводилось для различных источников питания: источника тока с частотой 134 кГц, источника напряжения с регулируемой частотой в диапазоне 0-100 кГц, а также импульсного сильноточного источника питания. У последнего помимо рабочей частоты изменялась длительность импульса.

Результаты работы и обсуждение. Гистерезисные характеристики в реактивном магнетронном разряде возникают вследствие разности свойств исходного материала мишени и его соединения с реактивным газом, в частности из-за различий в коэффициенте распыления чистого металла и его окисла. Поэтому так важны данные о коэффициентах распыления окислов или нитридов на поверхности мишени и их соотношения с коэффициентами распыления исходного материала мишени [4]. Зависимость напряжения разряда от потока кислорода для источника тока с рабочей частотой 134 кГц показана на рис. 1. Видно, что при использовании источника питания с частотой следования импульсов 134 кГц, переходные процессы начинаются при большем, чем поток аргона, потоке кислорода (16 и 22,5 см^3/мин для мощности 1,5 и 2,5 кВт соответственно). Увеличение мощности приводит к сдвигу переходной области в сторону больших потоков кислорода. Это связано с большей скоростью распыления титана, который, осаждаясь на стенках рабочей камеры, поглощает кислород, уменьшая тем самым его влияние на параметры плазмы.

На рис. 2 представлен результат, с использованием источника питания с регулируемой частотой

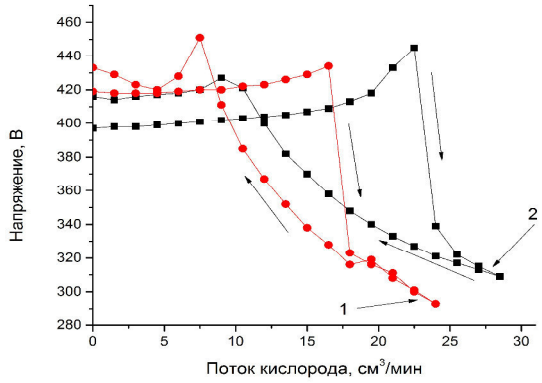


Рис. 1. Зависимость напряжения разряда от потока кислорода при стабилизированном токе: 1 –W = 1,5 кВт; 2 – W = 2,5 кВт

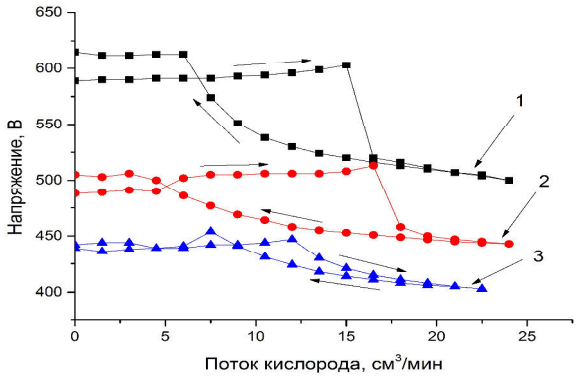


Рис. 2. Зависимость напряжения разряда от потока кислорода при стабилизированной мощности: 1 – f = 100 кГц; 2 – f = 40 кГц; 3 – f = 20 кГц

следования импульсов, мощностью 1,5 кВт и коэффициентом заполнения 80%. Видно, что увеличение частоты приводит к сдвигу гистерезисных петель в сторону более высоких напряжений. Это связано с особенностями формирования разряда при нарастании импульсов напряжения. Увеличение частоты также приводит к уширению петли гистерезиса и ее сдвигу в область больших потоков кислорода из-за увеличения импульсной мощности и скорости распыления титана.

Результаты, представленные на рис. 3, рис. 4, получены на сильноточном источнике питания. Из рис.3 видно, изменение длительности импульса при фиксированной частоте 1 кГц не оказывает

существенного влияния на форму кривых. При увеличении длительности происходит смещение петель гистерезиса в сторону меньших напряжений и больших потоков кислорода. На рис. 4 показаны кривые гистерезиса рабочего напряжения при постоянной частоте импульсов 5 кГц, при изменении их длительность.

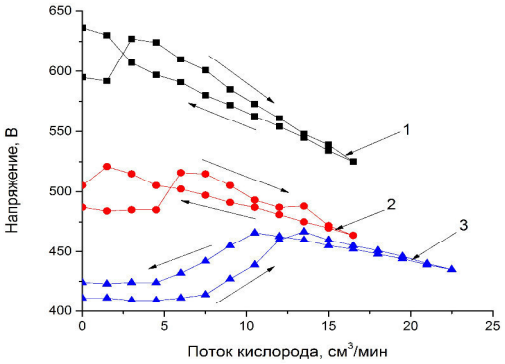


Рис. 3. Зависимость напряжения разряда от потока кислорода при распылении на стабилизации напряжения:
1 – τ = 50 мкс; 2 – τ = 100 мкс;
3 – τ = 250 мкс.

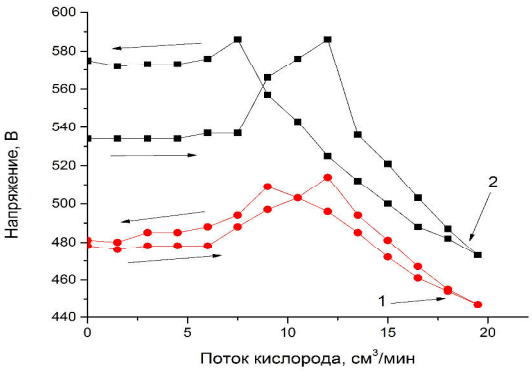


Рис. 4. Зависимость напряжения разряда от потока кислорода при распылении на стабилизации напряжения:
1 – τ = 50 мкс; 2 – τ = 35 мкс.

Видно, что в данном случае изменение длительности приводит к сдвигу кривых в область более низких напряжений и практически не влияет на поток кислорода, при котором начинаются переходные процессы. Так же было замечено, что при одинаковой длительности импульсов, и увеличении частоты кривые сдвигаются в область меньших напряжений и больших потоков кислорода.

Заключение. В результате проведенных исследований было установлено, что различные параметры источников питания: частота и длительность импульсов, а также особенности их формирования вносят вклад в гистерезис рабочего напряжения разряда, что может оказать воздействия на фотокаталитические свойства пленки. Так увеличение мощности и частоты разряда чаще всего приводит к смещению кривых в область больших потоков кислорода и сторону больших напряжений. Увеличение длительности импульсов при фиксированной частоте сдвигает кривые в сторону меньших напряжений и большего потока кислорода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нарцев В.М., Прохоренков Д.С., Осипенко Н.В., Зайцев С.В., Евтушенко Е.И. Исследование свойств TiO_x покрытий, формируемых с использованием вакуум – плазменных технологий // Фундаментальные исследования. – 2012. – № 11. – 1195 – 1200.
2. Савинов Е.Н. Фотокаталитические методы очистки воды и воздуха // Соросовский образовательный журнал. – 2000. – Т. 6. – № 11. – 52 – 56.
3. Sidelyov D. V., Yurjev Y. N. (2014). The Reactive Deposition of TiO_x Thin Films. J.: Advanced Materials Research, pp. 748-752.
4. Берлин Е.В., Сейдман Л.А. Получение тонких пленок реактивным магнетронным распылением. – М.: Техносфера, 2014. – 23.

ДВИЖЕНИЕ ЧАСТИЦЫ В ФОРМЕ ВЫТЯНУТОГО ЭЛЛИПСОИДА ВРАЩЕНИЯ В ЗАЗОРЕ МЕЖДУ ДВУМЯ ВРАЩАЮЩИМИСЯ КОАКСИАЛЬНЫМИ ЦИЛИНДРАМИ

А.В. Андриасян, Н.А. Мамадраимова, О.В. Матвиенко
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. О.В. Матвиенко
Томский государственный архитектурно-строительный университет
Россия, г.Томск, пл. Соляная, 2, 634003
E-mail: matvolegv@mail.ru

MOTION OF THE PARTICLE IN THE FORM OF AN PROLATE ELLIPSOID OF REVOLUTION BETWEEN TWO ROTATING CYLINDERS

A.V. Andriasyan, N.A. Mamadraimova, O.V. Matvienko
Scientific Supervisor: Prof., Dr. O.V. Matvienko
Tomsk State University of Architecture and Building, Department of theoretical mechanics,
Solyanaya sq, 2,Tomsk, 634003, Russia
E-mail: matvolegv@mail.ru

Abstract. *In this paper the investigations of motion of a particle in the form of an prolate ellipsoid in the swirling flow were carried out. It is found that, depending on the orientation of the particle in space, is possible its movement upward or downward. With the use of the particle slip velocity model the regimes of upward and downward movement were defined. The dependencies for determination of the particle velocity components have been proposed.*

В горнообогатительной промышленности большое распространение получили гидроциклоны различных конструкций, однако принцип их работы одинаков и основан на использовании центробежной силы [1 – 3].

При центробежном разделении выбросу придается вращательное движение внутри циклонного аппарата, при этом твердые частицы отбрасываются центробежной силой на периферию аппарата к его стенке, так как центробежное ускорение в циклоне на несколько порядков больше ускорения силы тяжести, что позволяет удалить из выброса даже весьма мелкие частицы.

Отметим, что подавляющее большинство публикаций относится к изучению процессов разделения частиц сферической формы [4 – 6]. Однако в реальных ситуациях форма частицы может существенно отличаться от сферической. Целью работы является исследование движения в закрученном потоке неизометрических твердых частиц, имеющих форму вытянутого эллипсоида вращения.

Рассмотрим движение жидкости в зазоре между двумя коаксиальными цилиндрами разного размера. Если внешний и внутренний цилиндр вращаются с одной угловой скоростью $\omega_e = \omega_i = \omega$, то распределение тангенциальной скорости соответствует закону вращения твердого тела: $v_{lz} = 0$, $v_{lr} = 0$, $v_{l\varphi} = \omega r$.

С использованием теоремы об изменении количества движения скорость центра масс частицы может быть найдена из решения системы дифференциальных уравнений:

$$\frac{dv_{pz}}{dt}=\frac{9}{2}\pi\frac{\mu}{\rho_p a^2}\left[K_{rz}\left(v_{lr}-v_{pr}\right)+K_{z\varphi}\left(v_{l\varphi}-v_{p\varphi}\right)+K_{zz}\left(v_{lz}-v_{pz}\right)\right]-\frac{\left(\rho_p-\rho_l\right)}{\rho_p}g,$$

$$\frac{dv_{p\varphi}}{dt}=\frac{9}{2}\pi\frac{\mu}{\rho_p a^2}\left[K_{r\varphi}\left(v_{lr}-v_{pr}\right)+K_{\varphi\varphi}\left(v_{l\varphi}-v_{p\varphi}\right)+K_{z\varphi}\left(v_{lz}-v_{pz}\right)\right]-\frac{v_{p\varphi}v_{pr}}{r},$$

$$\frac{dv_{pr}}{dt}=\frac{9}{2}\pi\frac{\mu}{\rho_p a^2}\left[K_{rr}\left(v_{lr}-v_{pr}\right)+K_{r\varphi}\left(v_{l\varphi}-v_{p\varphi}\right)+K_{rz}\left(v_{lz}-v_{pz}\right)\right]+\frac{\left(\rho_p-\rho_l\right)}{\rho_p}\frac{v_{p\varphi}^2}{r}.$$

Компоненты тензора сопротивления определяются следующим образом:

$$K_{rr}=\left(K_1-K_2\right)\cos^2\psi\cdot\sin^2\theta+K_2,\qquad K_{\varphi\varphi}=\left(K_1-K_2\right)\sin^2\psi\cdot\sin^2\theta+K_2,$$

$$K_{zz}=\left(K_1-K_2\right)\cos^2\theta+K_2,\qquad K_{r\varphi}=\frac{1}{2}\left(K_1-K_2\right)\sin(2\psi)\cdot\sin^2\theta,$$

$$K_{rz}=\frac{1}{2}\left(K_1-K_2\right)\cos\psi\cdot\sin(2\theta),\qquad K_{z\varphi}=\frac{1}{2}\left(K_1-K_2\right)\sin\psi\cdot\sin(2\theta).$$

Главные значения тензора сопротивления для вытянутого эллипсоида вращения равны [8, 9]:

$$K_1=\frac{\mathrm{Re}}{18}\frac{\left(\beta^2-1\right)^{3/2}}{\left(2\beta^2-1\right)\ln\left(\beta+\sqrt{\left(\beta^2-1\right)}\right)-\beta\sqrt{\left(\beta^2-1\right)}}C_D,$$

$$K_2=K_3=\frac{\mathrm{Re}}{9}\frac{\left(\beta^2-1\right)^{3/2}}{\left(2\beta^2-3\right)\ln\left(\beta+\sqrt{\left(\beta^2-1\right)}\right)+\beta\sqrt{\left(\beta^2-1\right)}}C_D,$$

где C_D – коэффициент сопротивления твердой сферической частицы [7 – 9], $\beta=b/a$ характеризует отношение полярного и экваториального диаметра частицы. Эти формулы справедливы для вытянутых эллипсоидов вращения $\beta>1$.

В случае $\psi=0$ максимальная скорость радиального движения частицы к стенке достигается при значении угла $\theta=90^0$. В этом случае большая ось частицы ориентирована вдоль радиуса камеры, поэтому при движении в радиальном направлении частица испытывает наименьшее сопротивление. Напротив, при $\theta=0$, сопротивление радиальному движению со стороны несущего потока становится максимальным. Это приводит к уменьшению значений v_{pr}. С увеличением скорости вращения несущего потока эффект центробежной сепарации становится более значимым, поэтому с ростом значений числа Фруда $\mathrm{Fr}=\omega^2 r/g$ возрастает радиальная составляющая скорости движения частицы v_{pr}. Скорость гравитационного осаждения уменьшается при значениях угла нутации $0<\theta<45^0$, $135^0<\theta<180^0$ и возрастает при $45^0<\theta<135^0$. При этом максимальная скорость осаждения частицы достигается при

$\theta = 135^0$, минимальная – $\theta = 45^0$. С увеличением значений числа Фруда Fr скорость гравитационного осаждения частицы уменьшается. При достаточно сильной закрутке потока движение частицы станет восходящим. Результаты расчетов позволяют определить критическое значение числа Фруда Fr_*, разделяющее режим восходящего и нисходящего движений: $Fr_* = K_{rr}/K_{rz}$.

Таким образом, проведенные исследования показали, что движение частиц существенно определяется их положением в потоке, и для создания расчетных методик сепарации и пылеулавливания необходимо учитывать этот факт.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Поваров А. И. Гидроциклоны на обогатительных фабриках. – М. : Недра, 1978. – 267 с.
2. Svarovsky L. Hydrocyclones. – London: Technomic Publishing, 1984. – 198 с.
3. Матвиенко О.В., Евтюшкин Е.В. Математическое исследование сепарации дисперсной фазы в гидроциклоне при очистке вязкопластических буровых растворов // Инженерно-физический журнал. – 2011. – Т. 84. – № 2. – С. 230–238.
4. Матвиенко О.В., Агафонцева М.В. Численное исследование процесса дегазации в гидроциклонах. // Вестник Томского государственного университета. Математика и механика. – 2012. № 4. – С. 107–118.
5. Матвиенко О.В., Евтюшкин Е.В. Теоретическое исследование процесса очистки загрязненной нефтью почвы в гидроциклонных аппаратах // Инженерно-Физический журнал. – 2007. – Т. 80. – № 3. С. 72–80.
6. Матвиенко О.В., Дик И.Г. Численное исследование сепарационных характеристик гидроциклона при различных режимах загрузки твердой фазы //Теоретические основы химической технологии. – 2006. – Т. 40. – № 2. – С. 216 –221.
7. Кутепов А.М., Полянин Л.Д., Запрянов З.Д. и др. Химическая гидродинамнка: справочное пособие. – М.: Бюро Квантум. 1996. – 336 с.
8. Crowe C., Sommerfeld M., Tsuji Ya. Multiphase Flows with Droplets and Particles. – NY: CRC Press, 1998. 472 p.
9. Матвиенко О.В., Андропова А.О., Агафонцева М.В. Исследование влияния режимов истечения из гидроциклона на его сепарационные характеристики // Инженерно-физический журнал. – 2014. – Т. 87. – № 1. – С. 23–34.

ИССЛЕДОВАВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОР НИКЕЛИДА ТИТАНА, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ СВС

С.Г. Аникеев, В.Н. Ходоренко, В.Э. Гюнтер
Научный руководитель: д.т.н. В.Э. Гюнтер
Национальный Исследовательский Томский Государственный Университет
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: Anikeev_Sergey@mail.ru

INVESTIGATION OF THE STRUCTURE OF THE PORES IN TINI-BASE ALLOYS ODTAINED BY SHS

S.G. Anikeev, V.N. Hodorenko, V.E. Gunther
Scientific Supervisor: Dr. Sci. V.E. Gunther
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: Anikeev_Sergey@mail.ru

***Abstract**. Research is devoted to the study of the structure pores TiNi produced by SHS. This modification is the wall surface produces a microporous structure. Chemical etching produces nanopore sizes in the range of 5 to 50 nm and to accelerate the integration periods of cell cultures in SHS-porous material.*

Сплавы на основе никелида титана являются одними из перспективных материалов в медицинской практике благодаря своим уникальным свойствам [1]. Известно, что пористый никелид титана имеет высокий уровень биохимической совместимости за счет наличия оксидной пленки на поверхности стенок пор. Отмечается высокая биомеханическая совместимость с тканями организма вследствие высоких эластичных свойств. Термоупругие мартенситные превращения в металлической матрице TiNi обеспечивают сверхэластичное поведение материала и эффекты памяти формы в нем. Но кроме этого благодаря тепловым эффектам при мартенситном превращении пористый материал является особой термостабильной системой, которая отвечает изменением собственной температуры при изменении внешней в температурном интервале фазовых превращений [1].

К наиболее распространенным способам получения пористого никелида титана относится метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) порошков титана и никеля [2]. Методом СВС получают пористо-проницаемый материал с различным состоянием порового пространства и металлической матрицы. В зависимости от начальной температуры синтеза можно получать мелко и крупнопористые материалы, которые имеют различную степень фазово-химической неоднородности. СВС материалы активно используются для создания пористо-проницаемых имплантатов в различных областях медицины [2]. Существует множество работ по оптимизации свойств пористых имплантатов для ускорения сроков их интеграции в организм. Решение этой задачи часто связано с созданием поверхностных слоев на основе гидроксиаппатита, кремния, кальция. В реальных условиях со стороны организма имплантат испытывает знакопеременные деформации различной

величины. В таком случае возможно растрескивание и разрушение поверхностных слоев нанесенных материалов, что приводит к отрицательным последствиям.

Более эффективным способом улучшения свойств пористых имплантатов является усовершенствование имеющейся поверхности стенок пор без использования покрытий. Получить необходимую нанопористую структуру возможно путем химического травления. Задача данной работы заключается в исследовании микропористой поверхности стенок пор СВС-материалов.

Пористые образцы на основе никелида титана получали методом СВС. Использовали порошки титана марки ПТОМ и порошки никеля ПНК – 1Л5. Пористые заготовки получали при начальной температуре синтеза 400^0С. Из полученного материала на электроэрозионном станке вырезали образцы прямоугольной формы размером 3,5×3,5×31 мм. Химическое травление пористого материала производили водным раствором азотной и плавиковой кислот.

Исследования макроструктуры образцов пористого никелида титана, полученных при температуре начала синтеза $T = 400\ ^{O}C$ показали, что поровое пространство занимает 75 % от общего объема материала при величине удельной поверхности 31,7 $мм^2/мм^3$. Поровое пространство состоит из совокупности открытых взаимосвязанных пор и некоторого количества закрытых и тупиковых пор. Отличительной особенностью полученного пористого материала является однородная мелкопористая структура. Гистограмма распределения пор по размерам имеет одномодальный характер, что характерно для мелкопористых материалов. Средний размер пор и межпоровых перемычек составил 150 мкм и 127 мкм, соответственно. Максимальный размер – 1000 мкм, минимальный – 2 мкм. Причем крупные поры встречаются крайне редко. Количество пор размером более 700 мкм составляет не более 3 % от общего числа пор. Известно, что размер пор зависит от начальной пористости заготовки [2]. В процессе СВС происходит образование и растекание жидкой фазы, что приводит к увеличению размеров пор.

Кроме того, формирование структуры пористого пространства зависит от действия адсорбированных газов, которые фильтруются через прореагировавшую часть образца [3]. Интенсивное газовыделение в волне горения способствует повышению температуры в зоне структурообразования. При этом увеличивается количество перитектического расплава, который интенсивно смачивает порошковую смесь и способствует коалесценции пор.

Развитая шероховатая поверхность стенок пор имеет в своей структуре сложный оксикарбонитридный слой с множеством вторичных выделений, а также нано- и микропоры (Рис.1,а). Размеры таких пор находятся в интервале от 0,01 до 1 мкм. Такой микрорельеф формируется в процессе кристаллизации сплава. Множество явлений, связанных с ликвацией и ростом дендритных структур по краям пор приводит к появлению характерного ячеистого рельефа поверхности. Ячейки на поверхности стенок пор имеют некоторое расстояние между собой, достаточное для создания микропористой структуры.

Химическое травление данного материала обеспечивает создание большего количества нано- и микропор (Рис.1,б). Смесь для травления подобрана таким образом, что растворению наиболее подвержены частицы на основе крупных некогерентных фаз, обогащенных титаном. В ходе травления в первую очередь идет вытравливание частиц типа Ti_2Ni – образуются микропоры соразмерные данным вторичным фазам. Кроме того, исходные мелкие поры укрупняются при растворении металлической матрицы TiNi и их количество заметно возрастает. Увеличение числа нано и микропор подтверждено

данными ртутной порометрии. Максимальное количество нанопор лежит в интервале размеров от 5 до 50 нм. В итоге формируется шероховатая структура поверхности стенок пор с характерным нанопористым рельефом.

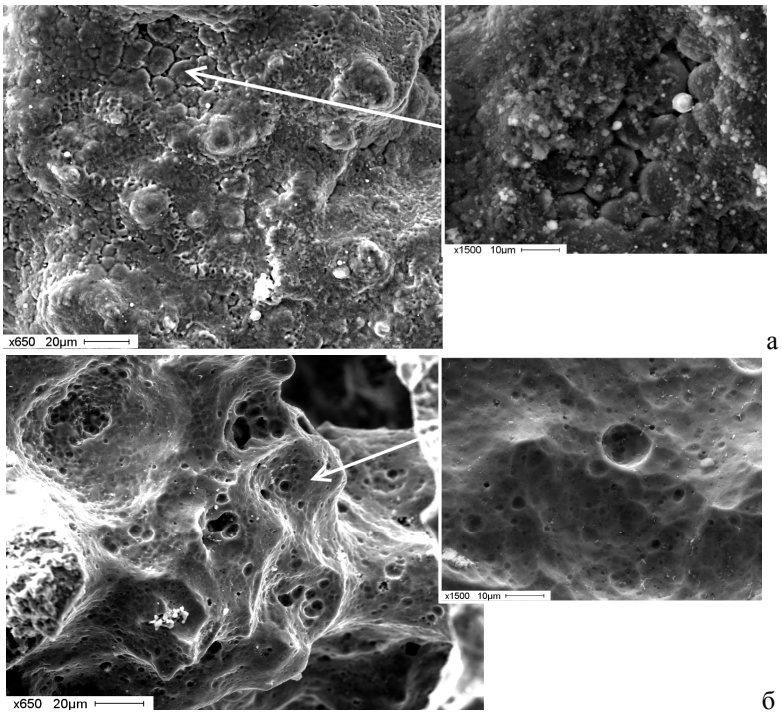


Рис. 1 Микроструктура поверхности стенки поры: а – исходный СВС-материал, б – СВС-материал, обработанный химическим травлением

Таким образом, установлено, что химическое травление пористо-проницаемых материалов, полученных методом СВС, приводит к получению нанопористой поверхности. Данная обработка позволяет получать материал с большим количеством нанопор, чем у исходных образцов. Это приводит к ускорению сроков интеграции клеточных культур в пористом СВС-материале.

Статья написана в рамках научного проекта, выполненного при поддержке Программы «Научный фонд Томского государственного университета им. Д.И. Менделеева» в 2015 – 2016 гг.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гюнтер В.Э., Ходоренко В.Н., Чекалкин Т.Л. и др. – Медицинские материалы и имплантаты с памятью формы. Томск: «МИЦ», 2011. Т. 1. 534 с.
2. Материалы и имплантаты с памятью формы в медицине / Под ред. проф. В.Э.Гюнтера. – Томск: Изд-во «НПП»МИЦ», 2014. – 342 с.
3. Ясенчук Ю.Ф., Артюхова Н.В., Новиков В.А., Гюнтер В.Э. // Участие газов в формировании поверхности при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе пористого никелида титана – Письма в ЖТФ. – 2014. – Т. 40. – № 16. – С. 42–49.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ТЕПЛОМАССОПЕРЕНОСА ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ ТЕМПЕРАТУРНЫХ СЛЕДОВ КАПЕЛЬ ВОДЫ, ДВИЖУЩИХСЯ ЧЕРЕЗ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПРОДУКТЫ СГОРАНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОГРАММНОГО КОМПЛЕКСА ANSYS

Д.В. Антонов

Научный руководитель: профессор, д.ф-м.н. П.А. Стрижак

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: dva14@tpu.ru

MATHEMATICAL MODELING OF HEAT AND MASS TRANSFER PROCESSES IN STUDYING TEMPERATURE TRACKS OF WATER DROPLETS MOVING THROUGH HIGH TEMPERATURE COMBUSTION GASES WITH THE USE OF ANSYS SOFTWARE PACKAGE

D.V. Antonov

Scientific Supervisor: Prof., Dr. P.A. Strizhak

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: dva14@tpu.ru

Abstract. *On the basis of experimental date the heat and mass transfer models are developed in ANSYS software package that allow to predict the temperature and concentration tracks of water droplets. Aerosol flows with droplets size (radius) of 0,01–0,35 mm, droplets concentration of* $3{,}8\cdot10^{-5}$–$10{,}3\cdot10^{-5}$ m^3 *of droplets/*m^3 *of gases, and also single droplets (with the size (radius)of 0,5–1,5 mm) and large water volumes (size of 40–45 mm) are investigated. The maximum range of temperature fall (from 850 K to 600 K) in a track is established. Low temperature time for gas mixture in a track varies from 5 to 25 seconds.*

Введение. Газопарокапельные технологии используются в разных отраслях промышленности и народного хозяйства [1–4], например, пожаротушение, термическая очистка жидкостей, зажигание жидких топлив. Однако достаточно сложно говорить о широком и активном использовании высокотемпературных (более 1000 К) газопарокапельных технологий. Такая ситуация обусловлена довольно ограниченной информационной базой (особенно экспериментальной). Известны теоретические работы [2,3], в которых выдвинуты гипотезы о существенном снижении температуры газов за счет парообразования.

Цель настоящей работы – математическое моделирование процессов тепломассопереноса при исследовании температурных следов капель воды, движущихся через высокотемпературные продукты сгорания на основе полученных экспериментальных данных с использованием программного комплекса Ansys.

Математическая модель и метод решения. В данной постановке задачи горизонтальные границы являются адиабатическими, а на вертикальных границах поддерживаются постоянные температуры $T_g \approx 1170$ К и $T_a \approx 298$ К.

На границе «жидкость-газ» задавалось уравнение теплопроводности с фазовым переходом на границе (испарение капель воды):

$R = R_1$, $0<\varphi<2\pi$,

$$\lambda \cdot \frac{\partial T}{\partial R} = q - W_e \cdot Q_{\text{исп}}, \; t>0; \qquad (1)$$

где $W_e = \rho_{\text{ж}} \cdot (R_{\text{d}} - R_{\text{l}}) \cdot Frequency$ (для капель размером от 1 до 3 мм $Frequency = 0.1$ с$^{-1}$)

При моделировании применялся пакет «Ansys Fluent». В соответствии с результатами [1–4] использовались шаги по времени $\Delta\tau = 0.01$ с и координатной сетке $\Delta x = 0.05$ мм. Вблизи границ фазового перехода координатная сетка сгущалась (до $\Delta x = 0.01$ мм).

Результаты и обсуждения. На рис. 1 приведены температурные поля для исследованных в экспериментах схем подачи воды в поток с продуктами сгорания: аэрозоль, одиночные капли и большие массивы воды. Полученные температурные поля обосновывают выдвинутые при объяснении экспериментальных результатов гипотезы о существенно отличающихся аэродинамических и температурных следах аэрозоля и не распылённой воды.

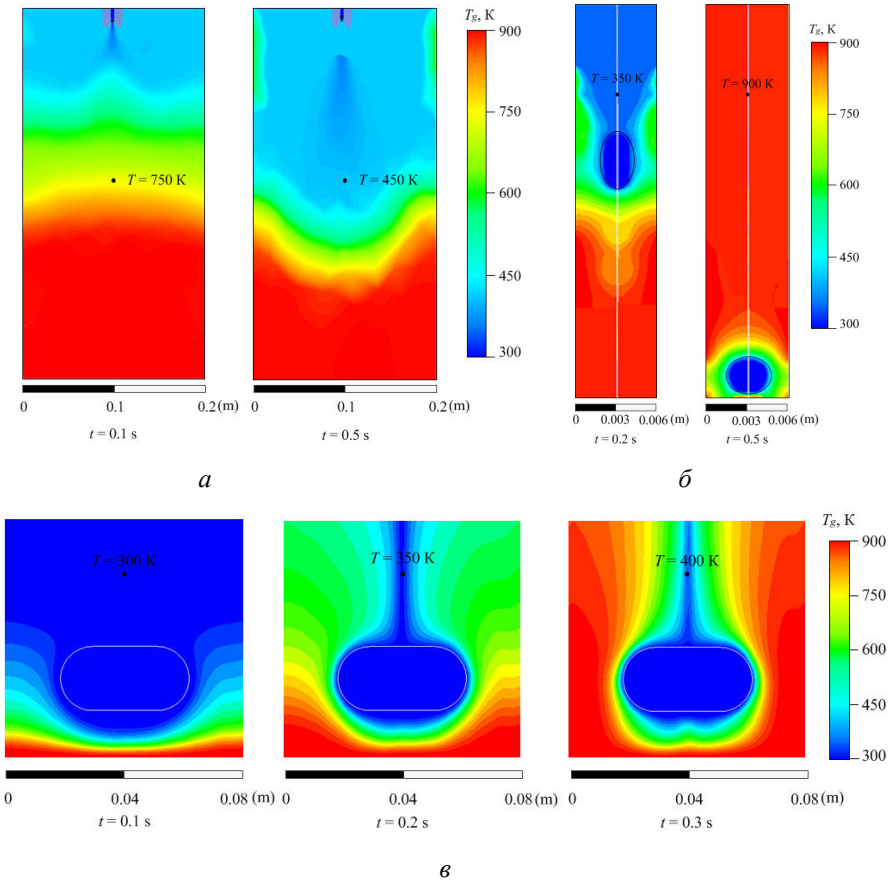


Рис. 1. Поля температуры в канале после впрыска аэрозоля (а), одиночных капель (б) и массива (в) воды в разные моменты времени

Можно отметить, что температура на линии траектории движения массива существенно ниже, чем в случае аэрозоля. В частности, на рис. 1 можно видеть температуру в следе массива около 300 К. Это обусловлено лишь движением относительно холодного массива через продукты сгорания. Через менее чем 1 секунду температура в следе начинает интенсивно подниматься (по мере удаления массива его

температурный след существенно сходится). Аналогичные заключения можно сделать для одиночных капель, но поперечные размеры следа последних еще меньше.

На рис. 2 представлены для сравнения экспериментальные и теоретические значения времен существования температурных следов иллюстрируют, что с ростом размеров капель отклонения минимизируются. Для малых R_d разница между экспериментальными и теоретическими значениями времен τ растут. Это можно объяснить в основном лишь тем, что в проведенных экспериментах регистрировалось довольно интенсивное торможение малых капель и их разворот и повторное прохождение через области, в которых были закреплены термопары. Т.е. можно сделать вывод о влиянии фактора закручивания капель продуктами сгорания в своем следе на длительность сохранения относительно пониженных температур парогазовой смеси. Как следствие, экспериментальные значения времен τ больше полученных при математическом моделировании.

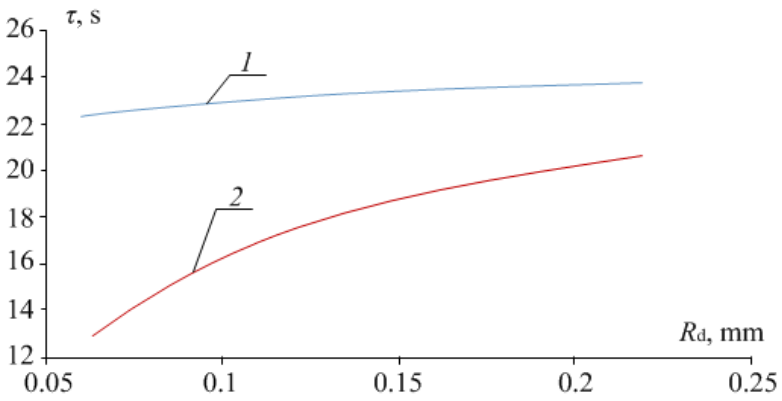


Рис. 2. Времена сохранения температурного следа аэрозольного потока воды в зависимости от размеров капель: 1 – эксперимент, 2 – модель

Заключение. По результатам экспериментов разработаны физическая и математическая модели тепломассопереноса в пакете Ansys, которые могут быть использованы при прогнозировании температур газов, концентраций паров и газов в следе капельных аэрозольных потоков, а также времен их сохранения.

Исследования выполнены за счет средств Российского научного фонда (проект № 14–39–00003)/

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Терехов В.И., Терехов В.В., Шишкин Н.Е., Би К.Ч. Экспериментальное и численное исследования нестационарного испарения капель жидкости // Инженерно-физический журнал. – 2010. – Т. 83. – № 5. – С. 829–836.
2. Авдеев А.А., Зудин Ю.Б. Кинетический анализ интенсивного испарения (метод обратных балансов) // Теплофизика высоких температур. – 2012. – Т. 50. – № 4. – С. 565.
3. Кузнецов Г.В., Стрижак П.А. Влияние объемной концентрации совокупности капель воды при их движении через высокотемпературные газы на температуру в следе // Прикладная механика и техническая физика. – 2015. – Т. 56. – № 4. – С. 1-13.
4. Муратова Т.М., Лабунцов Д. А. Кинетический анализ процессов испарения и конденсации // Теплофизика высоких температур. – 1969. – Т. 7. – № 5. – С. 959-967.

МОДЕРНИЗАЦИЯ ТЕПЛОВИЗИОННОЙ ДИАГНОСТИКИ МОЩНЫХ ИОННЫХ ПУЧКОВ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ПЛОТНОСТИ ЭНЕРГИИ 10-12 Дж/см^2

М.Е. Аширбаев
Научный руководитель: профессор, д.ф-м.н. А.И. Пушкарев
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 2а, 634050
E-mail: Muhit_2008@mail.ru

MODERNIZATION OF THERMAL IMAGING DIAGNOSTICS HIGH-POWER ION BEAMS TO MEASURE THE ENERGY DENSITY 10-12 J/cm^2

M.E. Ashirbayev
Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.I. Pushkarev
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 2a, 634050
E-mail: Muhit_2008@mail.ru

Abstract. *Presented results of a research of transportation and focusing a pulsed ion beam gigawatt power, generated diode with explosive emission cathode in magnetic insulation regime. Changing the construction with focusing stripe diode allowed to reduce the divergence of the ion beam from 8^0 to 4-5^0, to increase the energy density in focus till 10-12 j/cm^2.When changing the ion beam energy density above the threshold for ablation of a target material using a metal grid with optical transparency of 50% to reduce the energy density. Performed research on the effect of metal grid transporting the ion beam. A great resource work of ion diodes with magnetic self-insulation and explosive emission cathode (more than 10pulses), high beam energy, stability in series of pulses makes them promising for various technological applications.*

Мощные ионные пучки (МИП) являются уникальным инструментом для модификации металлических изделий. Они обеспечивают высокие скорости нагрева и последующего охлаждения их приповерхностного слоя, превышающие 10^7-10^9 К/с. Давление в области поглощения МИП достигает 10^8-10^{10} Па [1]. При этом образуются твердые растворы и вторичные фазы, не характерные для равновесной диаграммы фазовых состояний. Данный метод имеет более широкие возможности модификации структуры и свойств приповерхностного слоя по сравнению с термической обработкой, поверхностным пластическим деформированием и др. Целью выполненных исследований является модернизация тепловизионной диагностики для расширения диапазона измерения плотности энергии.

Исследования выполнены на ускорителе ТЕМП-4М [2], который состоит из емкостного накопителя, ДФЛ и диода с магнитной самоизоляцией. Ускоритель формирует сдвоенные разнополярные импульсы – первый отрицательный (300 - 500 нс, 150 - 200 кВ) и второй положительный (120 нс, 250 -300 кВ). Измерение магнитной индукции в А-К зазоре проводили с помощью датчика [3]

Для измерения плотности энергии МИП мы использовали тепловизионную диагностику, которая регистрирует плотность энергии пучка, поглощенного в мишени [4]. Но при высокой плотности энергии происходит абляция материала мишени и данная диагностика не позволяет измерить полную плотность

энергии МИП. В работе [5] для снижения плотности энергии МИП авторы использовали металлическую сетку, установленную перед мишенью. Показания тепловизионной диагностики затем корректировали на коэффициент оптической прозрачности сетки. Но коэффициент прозрачности металлической сетки может снижаться при облучении ионным пучком за счет образования плазмы. В работе [6] обнаружен эффект отсечки ионного пучка в колимированном цилиндре Фарадея за счет перекрытия коллимирующего отверстия абляционной плазмой. Поэтому мы выполнили тестирование тепловизионной диагностики с использованием металлической сетки с оптической прозрачностью 50%. На рисунке 1 показано распределение плотности энергии МИП, формируемого фокусирующим диодом. Расстояние от диода до мишени 185 мм, расстояние от диода до металлической сетки 5 см.

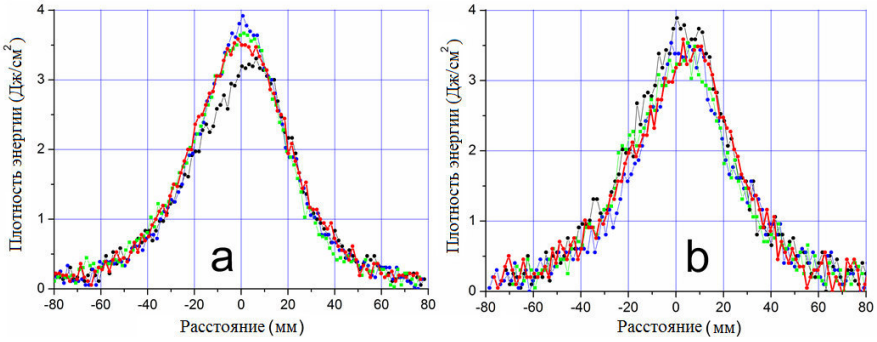


Рис. 1 Распределение плотности энергии МИП в вертикальном сечении диода при использовании одной (а) и двух (б) сеток. 4 последовательных импульса

Плотность энергии МИП в фокусе и распределение плотности энергии по сечению, рассчитанные с учетом оптической прозрачности сеток (50 и 25%), в пределах точности измерения совпадают.

Выполненные исследования показали, что металлическая сетка, используемая для ослабления ионного пучка, может изменять расходимость МИП. При расположении сетки в области высокой плотности энергии МИП (вблизи фокуса) ширина пучка на полувысоте уменьшается. На рисунке 2 показано распределение плотности энергии МИП, формируемого фокусирующим диодом.

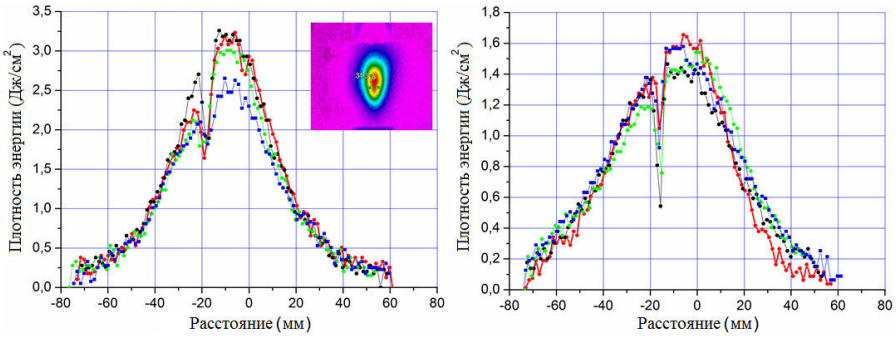


Рис. 2. Распределение плотности энергии МИП в вертикальном сечении диода при использовании одной сетки (а) и без сетки (б). 4 последовательных импульса

Расстояние от диода до мишени 195 мм, расстояние от диода до металлической сетки 10 см (фокусное расстояние 14.5 см). Для совмещения распределений плотности энергии по сечению, полученных на разных импульсах, в мишени выполнено 3 отверстия диаметром 3 мм (см. рис. 2а).

При высокой плотности энергии МИП в области металлической сетки происходит дополнительная фокусировка пучка, его ширина на полувысоте уменьшается с 60 мм до 50-55 мм. Плотность энергии МИП при этом увеличивается.

Таблица 1

Расчет плотности энергии МИП, необходимой для испарения стали

		Объемная плотность энергии	Поверхностная плотность энергии МИП
1	Нагрев до плавления 30-1530 °С	975 Дж/г	1.52 Дж/см^2
2	Плавление	277 Дж/г	0.43 Дж/см^2
3	Нагрев до кипения 1535 - 2862°С	1100 Дж/г	1.72 Дж/см^2
	Всего		3.67 Дж/см^2

Выполненные исследования показали, что использование металлической сетки для ослабления пучка может вносить значительную погрешность. При высокой плотности энергии ионного пучка в области металлической сетки происходит изменение расходимости пучка. Плотность энергии на мишени, измеренная с помощью тепловизионной диагностики, при использовании сеток и без сеток может отличаться в 1.5-2 раза даже при отсутствии абляции материала мишени. Оптимизация расположения металлических сеток в области транспортировки МИП позволяет устранить эту погрешность.

Большой ресурс работы ионных диодов с магнитной самоизоляцией и взрывоэмиссионным катодом (более 106 импульсов), высокая стабильность энергии пучка в серии импульсов делает их перспективными для различных технологических применений.

Работа выполнена при финансовой поддержке госзадания Наука, проект № 2159.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бойко В. И. Скворцов В А, Фортов В.Е., Шаманин И. В. Взаимодействие импульсных пучков заряженных частиц с веществом. - М: Физматлит, 2003. - 286 с.
2. Pushkarev A.I., Isakova Yu.I. A gigawatt power pulsed ion beam generator for industrial application // Surface & Coatings Technology 228 (2013) S382–S384
3. Аширбаев М.Е. Измерение магнитной индукции в А-К зазоре диода с магнитной самоизоляцией // Перспективы развития фундаментальных наук: сборник трудов XII Международной конференции студентов и молодых ученых (Томск, 21–24 апреля 2015 г.) / Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2015. – 1556 с.
4. 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.
5. Davis H.A., Bartsch R.R., Olson J.C., Rej D.J., and Waganaar W.J. // J. Appl. Phys. 1997. Vol. 82 (7), P. 3223.
6. Renk T.J., Harper-Slaboszewicz V., Mikkelson K. A., Ginn W. C., Ottinger P.F. and Schumer J.W. Use of a radial self-field diode geometry for intense pulsed ion beam generation at 6 MeV on Hermes III // Physics of plasmas 21, 123114 (2014)

ВОЗДЕЙСТВИЕ ЭЛЕКТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИОКСИДЦИРКОНИЕВОЙ КЕРАМИКИ

А.С. Ащепкова, А.С. Жакипбекова
Научный руководитель: профессор, д. ф-м. н. Ю. Ф. Иванов
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: zh.araika91@mail.ru

IMPACT ELECTRON IRRADIATION ON THE STRUCTURE AND PHYSICO – MECHANICAL PROPERTIES OF ZIRCONIA CERAMIC

A.S. Ashchepkova, A.S. Zhakipbekova
Scientific Supervisor: Professor, Dr. Yu. F. Ivanov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: zh.araika91@mail.ru

Annotation. *Currently, for the surface treatment of ceramic materials using intense pulsed light beams of low-energy electrons. This may be structural and phase transformations in surface layers of materials and changes in the structure and physico-mechanical properties. Application of radiation to the surface of the ceramic titanium film contributes to a further change in the properties of the surface layer.*

В настоящее время для поверхностной обработки керамических материалов используется облучение интенсивными импульсными пучками низкоэнергетических электронов. При такой обработке одновременно осуществляются радиационное, тепловое и ударно-механическое воздействия [1-4]. Возбуждаемые в образце тепловые поля и волны механических напряжений способны вызывать определенные структурно-фазовые превращения в приповерхностных слоях материалов и приводить к изменению физико-механических свойств материала [5]. ***Целью настоящей работы*** являлось установление закономерностей, имеющих место при воздействии интенсивного электронного пучка на структуру и физико-механические свойства YSZ керамики с предварительно нанесенным на ее поверхность пленки титана.

Материал и методика исследований. Для проведения исследования были использованы образцы керамики, изготовленные из гранулированного субмикронных размеров порошка диоксида циркония ZrO_2-Y_2O_3 (фирмы TOSOH, Япония) с добавкой 10 мол. % наноструктурированного порошка Y_2O_3. Из полученной смеси методом SPS-спекания (компактирование и спекание в плазме искрового разряда на установке Spark Plasma Sintering Machine S515 (SPS Syntex, Токио, Япония)) были изготовлены образцы в виде таблеток диаметром ≈ 12 мм, высотой ≈ 2мм, поверхности которых полировали до зеркального блеска для проведения наноиндентирования и микротвердометрии. На полированную поверхность образцов в вакуумной камере методом термического испарения наносили плёнку титана толщиной 0,5 мкм. Облучение системы «пленка (титан) / (YSZ керамика) подложка» осуществляли интенсивным импульсным электронным пучком на установке «СОЛО» (ИСЭ СО РАН); плотность энергии пучка электронов E = 15 Дж/см^2, частота следования импульсов 0,3 с$^{-1}$, число импульсов 3, длительность

импульса 200 мкс, энергия ускоренных электронов 16 кэВ. Непосредственно перед облучением система пленка/подложка нагревалась электронным пучком до температуры (800-900) ^{0}C высокочастотным потоком электронов. Оценку упругопластических свойств, а также нанотвёрдости спечённой YSZ керамики проводили на динамическом ультрамикротвердомере (наноинденторе) Shimadzu DUH-2115. Микротвёрдость *Hv* образцов измеряли на микротвердомерах ПМТ-3М при нагрузках P от 1,96 Н до 4.9 Н и ZHV1M (фирмы «Zwick», Германия) при P = 1,96 Н по стандартным методикам.

Экспериментальные результаты и их обсуждение. При исследовании структуры и свойств металлизированного поверхностного слоя YSZ керамики, подвергнутой облучению электронным пучком, выявлена фрагментация поверхностного слоя сеткой микротрещин. В объёме фрагментов выделяется зёренная структура (рис. 1, а). Размеры фрагментов от 20 до 80 мкм. Образование фрагментированной поверхности способствует изменению механизма изнашивания поверхности керамики (уменьшению изнашивания) при работе её в узлах трения [6]. Согласно работе [2] при электронном облучении диоксидциркониевой керамики плотностью энергии пучка электронов E_S 10 Дж/см^2 наблюдается плавление поверхностного слоя с последующей рекристаллизацией. Результаты нашей работы подтверждают образование рекристаллизованного поверхностного слоя.

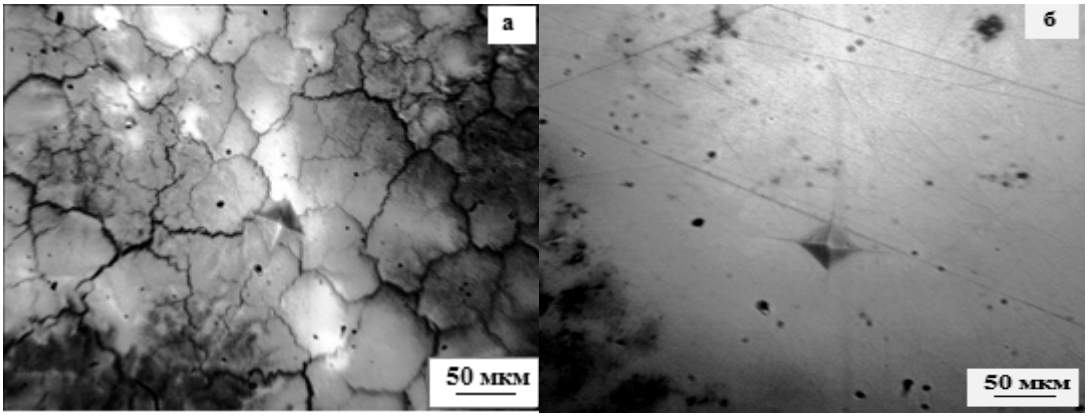


Рис. 1. Структура поверхностей YSZ керамики с изображением отпечатка пирамиды Виккерса: а) поверхность металлизированная и облученная электронным пучком (15 Дж/см^2 , 200 мкс, 3 имп.); б) необработанная поверхность

В процессе индентирования при нагрузке на индентор 1,96 Н обнаружено, что на поверхности образцов исходной YSZ керамики наблюдаются радиальные трещины от углов отпечатка пирамиды Виккерса (рис. 1, б), что свидетельствует о высоком уровне хрупкости материала. Индентирование облученного электронным пучком образца формирование микротрещин не выявило (рис. 1, а).

В результате рентгенофазового анализа установлено, что в исходном состоянии спеченная YSZ керамика имеет кубическую кристаллическую решетку (Fm3m) с параметром *a* = 0,51460 нм. Облучение образцов керамики не изменяет фазового состава материала и типа кристаллической решетки.

Таким образом, выполнены исследования и установлено, что металлизация и облучение поверхности YZS керамики интенсивным импульсным электронным пучком приводит к фрагментации поверхности сеткой микротрещин; уменьшению микротвердости модифицированного слоя керамики и отсутствию трещин на изображении отпечатка пирамиды Виккерса при нагрузке 1,96 Н, что может свидетельствовать об увеличении трещиностойкости поверхностного слоя материала.

Таблица 1

Результаты измерений микротвёрдости Hv и трещиностойкости K_{1c} YSZ-керамики.

№ образца	*P*, Н	*Hv* , кгс/мм²		K_{1c} МПа м$^{1/2}$
		Исходный	Облученный	Исходный
1	1,96	1189	766	3.42
2	1,96	1517	958	2.03

Примечание: P, Н *нагрузка индентирования*

Таблица 2

Упруго-пластические характеристики образцов YSZ-керамики

YSZ, № образца	F_{max}	h_{max}	h_p	h_r	Hit	Eit	Cit	nit	H_V
	мН	мкм	мкм	мкм	Н/мм²	Н/мм²	%	%	
1 исходный	101.03	0,5936	0,3162	0,4017	20395,04	2,32E+05	1,275	50,568	1927
1 облученный	101,4	0,6324	0,3694	0,4446	17131,3	2,15E+05	2,668	46,204	1618
2 исходный	100,95	0,5978	0,3282	0,4018	20277,87	2,26E+05	2,507	49,64	1916
2 облученный	101,32	0,6243	0,3475	0,4215	18549,74	2,05E+05	3,62	47,042	1752

Примечание: в таблице приведены следующие обозначения: F_{max} – максимальная нагрузка измерения; h_{max} – максимальная глубина вдавливания; h_p – величина ("высота") пластической деформации; h_r – величина ("высота") упругой деформации; Hit – твёрдость вдавливания; Eit – модуль вдавливания (модуль Юнга); Cit – коэффициент текучести - (перемещение от мгновенного до стационарного режима вдавливания, отнесённое к мгновенному); nit – относительная величина упругой составляющей работы деформации от полной работы деформации (упругой+пластической); H_V – твёрдость по Виккерсу.

Работа выполнена при поддержке Госзадания «Наука», проект №533.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кадыржанов К. К., Комаров Ф. Ф., Погребняк А. Д., Русаков В. С., Туркебаев Т. Э. Ионно-плазменная и ионно-лучевая модификация материалов. – М.: Изд-во МГУ, 2005. – 640 с.
2. Иванов Ю. Ф., Толкачев О. С., Тересов А. Д. и др. Моделирование тепловых процессов, структурно-фазовогое состояние и свойства диоксида циркония, облученного высокоинтенсивным импульсным электронным пучком. // Изв. вузов. Физика. – 2015. – Т. 58. - №6/2. - С.91-95.
3. Суржиков А.П., Франгульян Т.С., Гынгазов С.А., Васильев И.П. Действие сильноточного импульсивного электронного пучка низкоэнергетических электронов на приповерхностные слои пористой циркониевой керамики. // Письма в ЖТФ. – 2014. – Т. 40. – вып. 17. – С. 78 – 85.
4. Бурдовицин В.А., Двилис Э.С., Медовник А.В. и др. Структура поверхности алюмооксидной керамики при облучении импульсивным электронным пучком. // Журнал технической физики. – 2013. – Т. 83. – вып. 1. – С. 117- 121.
5. Суржиков А.П., Франгульян Т.С., Гынгазов С.А. и др. Изменение микротвердости ферритовой керамики при облучении сильноточным импульсным пучком низкоэнергетических электронов // Известия Томского политехнического университета. – 2005. – Т. 308. - №7. – с. 23- 27.
6. Гынгазов С.А., Суржиков А.П., Франгульян Т.С., и др. Патент РФ № 2287503.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ ОПТИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА БАЗЕ ПЬЕЗОКЕРАМИКИ, С ПОМОЩЬЮ ИНТЕРФЕРОМЕТРА МАЙКЕЛЬСОНА.

А.Н. Бурьянова

Научный руководитель: доцент, к.ф-м.н. В.И. Быков

Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники

Россия, г. Томск, пр. Ленина 40, 634034

E-mail: nastena_2604@mail.ru

RESEARCH OF PARAMETERS OF OPTICAL ELEMENTS ON THE PIEZOELECTRIC CERAMIC BASE BY MEANS OF MICHELSON INTERFEROMETER.

A.N.Burianova

Scientific Supervisor: Associate Prof., Dr.V.I.Bykov

Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics, Russia, Tomsk, Lenin str., 40, 634034

E-mail: nastena_2604@mail.ru

Abstract. *Objective: to measure the parameters of the optical unit on the frequency properties based piezoelectric ceramic base , with a Michelson interferometer.*

К бесконтактному методу измерения физических величин, в настоящее время, интерес увеличивается с каждым годом. Интерферометрический метод наиболее важный, так как является прямым методом. Лазерные интерферометры, реализующие преобразование фазовой модуляции света в модуляцию его интенсивности, позволяют измерять механические колебания отражающих поверхностей с высокой точностью, также измерять изменения коэффициента преломления. Интенсивность интерференционной картины при двухлучевой интерференции изменяется по закону:

$$I = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2}\cos \Delta\varphi$$

где I_0 – амплитуда переменного сигнала:

$$I_0 = 2\sqrt{I_1 I_2} = \frac{I_{\max} - I_{\min}}{2}.$$

Связь между разностью фаз колебаний $\Delta\varphi$ и оптической разностью хода Δ двух когерентных волн определяется выражением :

$$\Delta\varphi = \frac{2\pi}{\lambda_0}\Delta = \frac{2\pi}{\lambda_0}\left(n_2 S_2 - n_1 S_1\right)$$

Фазовую модуляцию света обеспечивают оптические элементы, в основе которых лежит зеркало. В качестве движителя можно использовать катушку индуктивности, или емкость (пьезокерамический) Прикладывая переменное напряжение можно перемещать зеркало, используя его как модулятор. В рассматриваемой установке объектом исследований является оптический узел на базе пьезокерамики, представляющий собой тонкостенный цилиндр, на торце которого закреплено зеркало. Выбор цилиндрической формы пьезокерамического элемента обеспечивает плоскопараллельное перемещение зеркала с минимальными искажениями. На рисунке 1. изображен пьезокерамический элемент с зеркалом. [1-3].



Рис. 1. Фотография пьезокерамического элемента с зеркалом

Целью работы являлось исследование частотных свойств оптического узла на основе пьезокерамики. При этом оптический узел являлся одним из плеч интерферометра Майкельсона. В экспериментах измерялась передаточная функция оптического узла (то есть соотношение смещения зеркала к приложенному напряжению) для различных частот. Амплитуда механических колебаний зеркала зависит от собственных частот оптического узла. Методика эксперимента заключается в измерении амплитуды колебаний интенсивности интерференционной картины, в зависимости от величины модуляционного сигнала подаваемого на пьезокерамику, при различных частотах модуляции. В качестве преобразователя светового сигнала в электрический используется фотодиод. Осциллограф использован как устройство, регистрирующее электрический сигнал подаваемый с фотоприемника. [4-6]

С помощью интерферометра Майкельсона наблюдаем отклики амплитудно-частотных характеристик оптического узла на частоте от 0,7-200 кГц. На рисунке 2 приведены осциллограммы на частоте, а) 130 кГц, б) 1,4 кГц, желтым цветом обозначен сигнал приложенного напряжения с генератора, красным-сигнал с интерферометра Майкельсона.

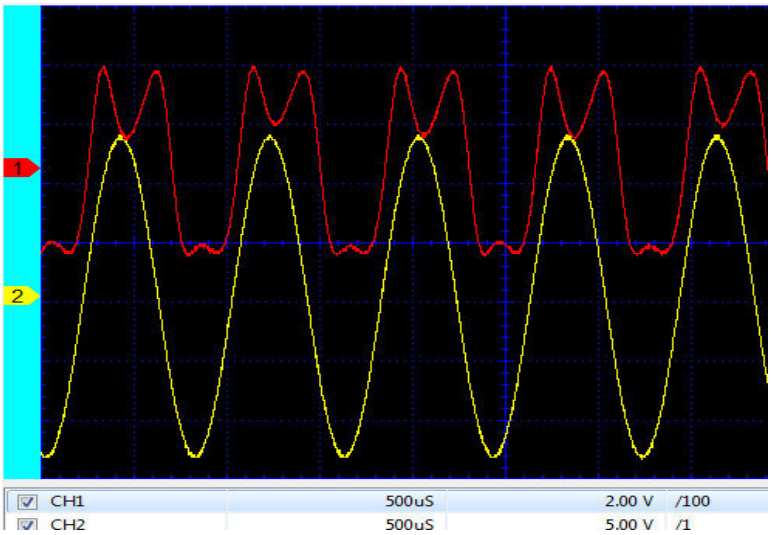


Рис 2. а - Осциллограмма на частоте 130 кГц

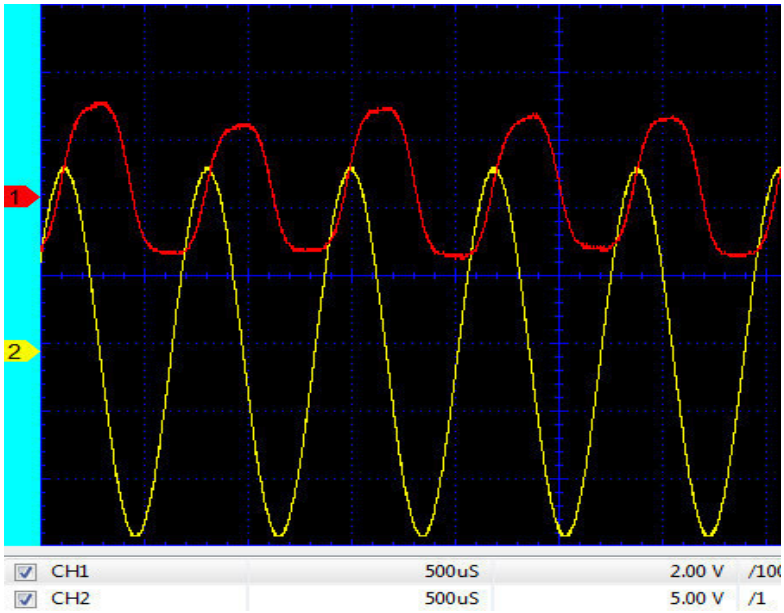


Рис 2.б -Осциллограмма на частоте 1,4 кГц,

Для данного узла были определены резонансные частоты, при которых максимальный отклик сигнала наблюдался на частоте 130 кГц, минимальный на частоте 1,4 кГц. Полученные результаты далее будут использованы при анализе работы модулятора .Данный оптический узел может быть использован при разработке адаптивных интерферометров – измерителей малых перемещений. А также в интерферометре Майкельсона с оптической отрицательной обратной связью, используемой для устранения влияния вибраций. [7-9].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лансберг, Г.С. Оптика / Г.С. Лансберг. - М: ФИЗМАТЛИТ, 2003. -848 с.
2. Погребной, А.М. Волновая оптика / А.М. Погребной, Т.П. Погребная, Г.И. Пузырева // Волновая оптика. Методические указания по физике для студентов. ГОУ ВПО Иван. гос. хим. - технол. ун-т. – Иваново, 2007. - 80с.
3. Коломийцов, Ю.В. Интерферометры / Ю.В. Коломийцов. - Л.:Машиностроение,1976. - 299 с.
4. Шишловский А.А. Прикладная физическая оптика / А.А Шишловский. - Физмат, 1961. - 822 с.
5. Захарьевский, А.Н. Интерферометры / А.Н. Захарьевский. – М.: Оборонгиз, 1952. – 296 с.
6. Сивухин, Д.В. Общий курс физики. / Д.В. Сивухин. Том IV. Оптика. М.: Наука, 1980, 752 с.
7. Островский, Ю.И. Голографическая Интерферометрия / Ю.И. Островский, М.М. Бутусов, Г.В. Островская. - М.: Наука, 1977. – 340 с.
8. Резников, Л.И. Физическая оптика / Л.И. Резников. – М.: Наука. – 1975. – 165 с.
9. Иродов, И.Е. Волновые процессы / И.Е. Иродов // Основные законы: Учебное пособие для ВУЗов. – М.: Лаборатория Базовых Знаний, 1999. - 256 с.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ СОРБЦИИ ВОДОРОДА ЦИРКОНИЕВЫМИ СПЛАВАМИ С РАЗЛИЧНЫМИ СОСТОЯНИЯМИ ПОВЕРХНОСТИ

М.Н. Бабихина

Научный руководитель: ассистент кафедры общей физики В.Н. Кудияров

Томский политехнический университет,

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

E-mail: m.babihina@mail.ru

THE DEVELOPMENT OF METHOD FOR ACTIVATION ENERGY CALCULATION OF HYDROGEN SORPTION IN TITANIUM AND ZIRCONIUM ALLOYS WITH DIFFERENT SURFACE STATES

M.N. Babihina

Scientific supervisor: assistant of General Physics department V.N. Kudiiarov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: m.babihina@mail.ru

Abstract. *Undertake a study the ability to develop method for activation energy calculation of hydrogen sorption has been developed for titanium and zirconium alloys with different surface states. The results of activation energy calculation of hydrogen sorption showed surface irradiation of zirconium alloy by pulsed electron beam results in hydrogen sorption decreasing and hydrogen sorption activation energy increasing in 1.09 times and the deposition of nickel coating results in hydrogen sorption increasing and hydrogen sorption activation energy decreasing in 1.15 and 1.07 times for zirconium alloy and titanium alloy respectively.*

Цирконий и сплавы на его основе нашли широкое применение в атомной и ядерной энергетике [1]. В процессе эксплуатации изделия из данных сплавов подвергаются коррозии и наводороживанию, с последующим водородным охрупчиванием. Важным фактором при взаимодействии водорода с металлами является поверхность. Так, например, для предотвращения проникновения водорода возможна модификация поверхности [2], либо нанесение защитных покрытий [3]. С другой стороны возможно увеличение скорости сорбции водорода, нанесением на поверхность металла тонких слоев никеля и палладия, так как никель имеет высокую физическую и химическую адсорбционную активность по отношению к водороду, и обладает высокой степенью проницаемости для водорода. [4]. С другой стороны на скорость сорбции водорода оказывают влияние параметры наводороживания. Так при наводороживании из газовой среды важными параметрами являются температура и давление водорода в реакционной камере. Таким образом, появляется задача об установлении влияния метода предварительной обработки поверхности материала и параметров наводороживания на особенности взаимодействия водорода со сплавами. Определение энергии активации сорбции водорода до и после нанесения покрытия или модификации поверхности позволит не только сравнить разные способы модификации, но и также даст дополнительную информацию, которая может быть применена при моделировании процессов сорбции водорода. Целью данной работы является отработка методики

расчета энергии активации сорбции водорода в циркониевых сплавах с различными состояниями поверхности.

Материалы и методика исследований. Для исследования использовались прямоугольные образцы циркониевого сплава Э110 размерами 20х20х0,7 мм. Образцы подверглись шлифованию наждачными бумаги с маркировками по ISO-6344 600, 1500, 2000 и 2500 для удаления окисной пленки и подготовки поверхности для дальнейшего эксперимента. Затем часть образцов подверглась ионной очистке с последующим нанесением слоя никеля на вакуумной установке «Радуга-спектр», другая часть образцов облучалась импульсным электронным пучком (ИЭП) на установке «СОЛО» в ИСЭ СО РАН. После чего образцы подвергались наводороживанию на установке Gas Reaction Controller LPB. После проведения насыщения образцов из газовой среды с помощью полученных экспериментальных данных можно построить кривые сорбции водорода насыщаемого материала. Из данных кривых рассчитывается скорость сорбции на начальной стадии поглощения, с помощью проведения усредненной прямой к начальному линейному участку прямой. Далее строится зависимость натурального логарифма скорости сорбции водорода от температуры в градусах Кельвина в степени минус один. К полученным точкам проводится аппроксимирующая прямая, по которой определяется тангенс угла наклона прямой. Полученное значение тангенса умножается на универсальную газовую постоянную и полученное произведение будет являться энергией активации сорбции водорода [5].

Результаты исследований. На рисунке 1 представлены кривые сорбции водорода образцами сплава Э110 (а), с нанесенным слоем никеля (б) и после облучения импульсным электронным пучком (в) при температурах 350 °С, 450 °С и 550 °С и постоянном давлении 2 атм.

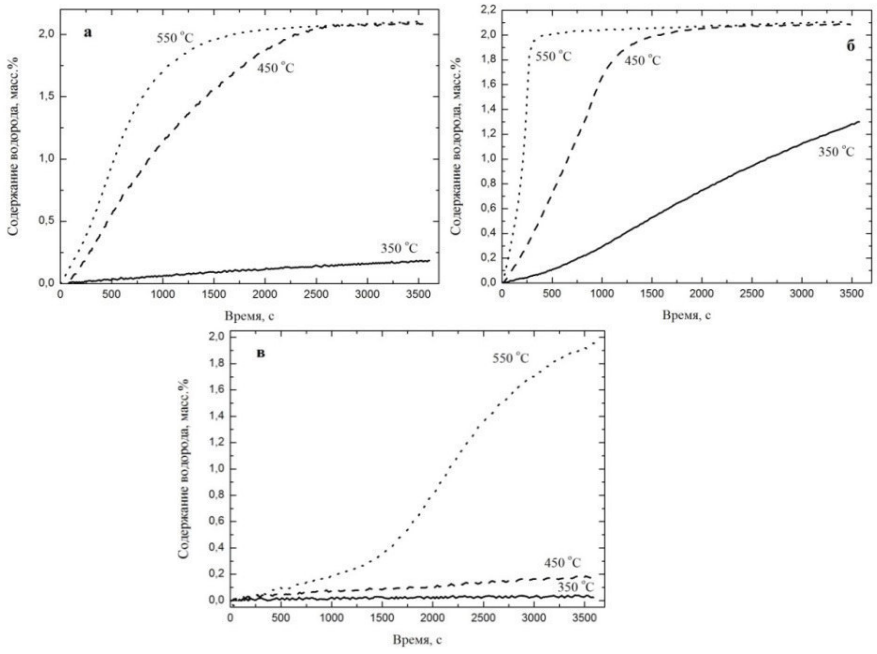


Рис 1. Кривые сорбции водорода а) Zr Э110 и б) Э110 + Ni в) Э110+ ИЭП при давлении 2 атм. и различных температурах 350 °С, 450 °С и 550 °С

Установлено, что модифицирование поверхности существенным образом снижает скорость сорбции водорода в отличии от исходного циркония (рисунок 1). С другой стороны нанесение слоя никеля толщиной порядка микрометра ускоряет процесс сорбции. Результаты расчета скорости сорбции водорода и энергии активации адсорбции водорода представлены в таблице 1.

Таблица 1

Результаты измерения скорости сорбции водорода при различных температурах

№	T, °C	Скорость сорбции *Э110*, $\cdot 10^{-3}$ масс.%/с	Скорость сорбции *Э110*+Ni, $\cdot 10^{-3}$ масс.%/с	Скорость сорбции *Э110*+ИЭП, $\cdot 10^{-3}$ масс.%/с
1	350	0,05	0,4	0,0074
2	450	0,94	1,69	0,046
3	550	1,83	6,73	0,23
Энергия активации сорбции водорода, кДж/моль				
		69	60	75

Таким образом, нанесение никелевого покрытия на циркониевый сплав приводит к уменьшению энергии активации адсорбции водорода в 1,15 раз, по сравнению с исходными образцами. Модифицирование же поверхности циркониевого сплава импульсным электронным пучком ведет к увеличению энергии активации адсорбции водорода в 1,09 раз, по сравнению с исходными образцами.

Заключение. В настоящей работе проведено исследование сорбции водорода сплавом Э110 с различным состоянием поверхности. На основе полученных результатов можно сделать следующие выводы:

1. Модифицирование поверхности импульсным электронным пучком приводит к значительному снижению сорбции водорода исследуемым материалом;
2. Нанесение покрытия никеля (толщиной ~ 1 мкм) способствует увеличению скорости проникновения водорода в образец.

От величины скорости сорбции зависит энергия активации сорбции водорода в циркониевых сплавах. При модифицировании поверхности ИЭП скорость сорбции значительно уменьшается по сравнению с Э110, в связи с этим происходит увеличение энергии активации сорбции водорода, которой ему необходимо затратить для проникновения в глубь материала, что в свою очередь кардинально отличается от Э110+Ni.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воеводин В. Н. Конструкционные материалы ядерной энергетики – вызов 21 века //Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 2007. – №. 2. – С. 10-22.
2. Бойко В. И., Валяев А. Н., Погребняк А. Д. Модификация металлических материалов импульсными мощными пучками частиц //Успехи физических наук. – 1999. – Т. 169. – №. 11. – С. 1243-1271.
3. Козлов В.А., Месник М.О. Основы коррозии и защиты металлов. – 2011.
4. Bibienne T. et al. Synthesis, characterization and hydrogen sorption properties of a Body Centered Cubic 42Ti–21V–37Cr alloy doped with Zr 7 Ni 10 //Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – Т. 620. – С. 101-108.
5. Глазунов Г. П. и др. Кинетика поглощения водорода в твэльных оболочках из сплава Zr-1% Nb //Вопросы атомной науки и техники. – 2009. – №. 2. – С. 90-94.

ДИАГРАММА МАРТЕНСИТНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ НИКЕЛИДА ТИТАНА, ЛЕГИРОВАННЫХ СЕРЕБРОМ

Г.А. Байгонакова, Е.С. Марченко, В.Э. Гюнтер
Научный руководитель: профессор, д.т.н. В.Э. Гюнтер
Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: gat27@mail.ru

DIAGRAMS OF MARTENSITE TRANSFORMATION IN TINI-BASED ALLOYS WITH SILVER ADDITION

G.A. Baigonakova E.S. Marchenko, V.E. Gunther
Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.E. Gunther
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050,
E-mail: gat27@mail.ru

Abstract. *Results of research of martensite transformations in TiNi-based alloys doped by 0.1-1.5 at. % Ag are presented. Temperature dependences of curves of electrical resistivity are received and characteristic temperatures of martensite transformations on the basis of the analysis of these dependences in the studied alloys are determined. The diagram of martensite transformations in system (Ti, Ni, Mo, Fe)Ag depending on concentration is constructed on the received values of characteristic temperatures.*

В последние годы исследователи проявляют большой интерес к использованию в медицине тканевых и пористых материалов на основе никелида титана (марки ТН-10) в качестве длительно функционирующих имплантатов. Тканевые имплантаты изготавливаются из тонких нитей сплава ТН-10. Минимальная толщина нитей составляет 90-60 мкм. Для получения высоко адаптированных к биологическим тканям имплантатов требуется в ряде случаев сетчатый материал, изготовленный из более тонких нитей (60-30мкм). Для улучшения технологии протяжки сплава ТН-10 через фильеры и сохранения его эластичных свойств, предполагается легировать сплав ТН-10 серебром. Присутствие серебра в никелиде титана может оказать положительное антибактериальное влияние в сетчатой структуре материала имплантата.

На основе анализа температурных зависимостей кривых удельного электросопротивления проведено исследование мартенситных превращений в сплавах на основе никелида титана, легированных до 1,5 ат. % Ag. По полученным значениям характеристических температур построена диаграмма мартенситных превращений системы (Ti,Ni,Mo,Fe)Ag.

Исследуемые сплавы $Ti_{50}Ni_{49,7-X}Mo_{0,3}Fe_{0,2}Ag_X$ изготавливали в индукционной печи ИСВ-0.004 ПИ М1 путем переплава губчатого титана и никеля марки Н1 с добавлением легирующих элементов Mo, Fe и Ag.

В таблице 1 приведен состав исследуемых сплавов. Состав определяли по шихте. Потери веса при плавке не превышали 0,01 %.

Из полученных слитков весом ≈ 650 гр, длиной 150 мм и диаметром 20 мм на электроэрозионной установке А 20786 были вырезаны образцы с размерами (50×1×1) мм.

Таблица 1

Состав исследуемых сплавов

№ сплава	Концентрация элементов в ат.%				
	Ti	Ni	Mo	Fe	Ag
1	50	49,5	0,3	0,2	0
2	50	49,4	0,3	0,2	0,1
3	50	49,3	0,3	0,2	0,2
4	50	49,0	0,3	0,2	0,5
5	50	48,5	0,3	0,2	1
6	50	48,0	0,3	0,2	1,5

Измерение температурной зависимости электрического сопротивления осуществляли потенциометрическим методом. Для наиболее полного исследования материала производилось до 10 циклов. Ошибка в измерении электросопротивления составляла величину ~ <1 % и определялась в основном ошибкой измерения размеров образца.

Легирование сплава на основе никелида титана серебром может привести к следующим структурным изменениям в материале. Во первых, серебро может раствориться в матричной фазе TiNi, т.е атомы серебра займут подрешетку титана или никеля в структуре B2. Во вторых, по диаграмме состояния Ti-Ag в матрице сплава при температуре 940°C могут кристаллизоваться частицы $AgTi_2$ [1]. В-третьих, серебро может сохраняться в матрице TiNi в чистом виде, тогда Ag подействует на ионном уровне и окажет антибактериальное воздействие.

Чтобы выявить влияние серебра на фазовые переходы сплавов на основе никелида титана, были получены температурные зависимости кривых электросопротивления системы (Ti,Ni,Mo,Fe)Ag. На рис. 1 приведен пример зависимости ρ(T) от образца сплава с 0,5 ат.% Ag. При легировании сплавов на основе никелида титана серебром (0 - 1,5 ат. %) продуктами мартенситного превращения являются ромбоэдрическая R и моноклинная B19′ фазы. Этому соответствует резкий подъем электросопротивления на зависимостях ρ(T) для R фазы и резкое падение для фазы B19′ (рис. 1).

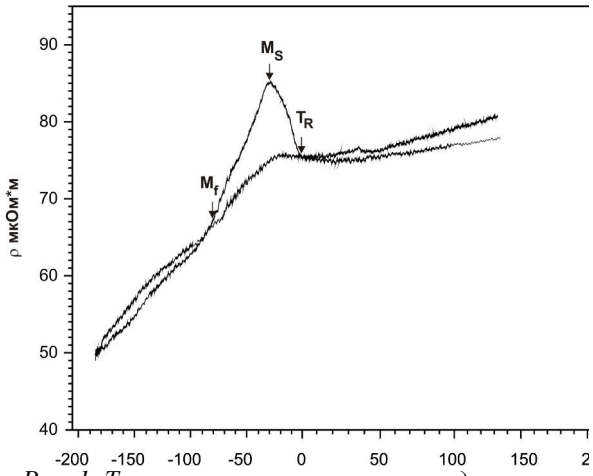


Рис. 1. Температурная зависимость удельного электросопротивления в сплаве на основе никелида титана с 0,5 ат. % Ag

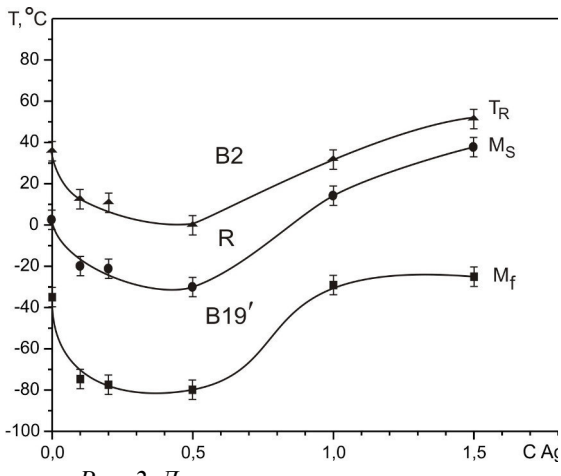


Рис. 2. Диаграмма мартенситных превращений сплавов (Ti,Ni,Mo,Fe)Ag

На основе анализа этих зависимостей были определены характеристические температуры МП (T_R, M_S, и M_f) и построена диаграмма мартенситных превращений сплавов (Ti,Ni,Mo,Fe)Ag. (рис. 2).

Легирование TiNiMoFe малыми концентрациями серебра (до 0,5 %) приводит к снижению характеристических температур мартенситных превращений на 20-30 °С. Более высокие концентрации серебра (1, 1,5 ат. %) повышают температуры мартенситных превращений на 15-35 °С и смещают фазовые переходы B2↔R↔B19′ в область более высоких температур (рис. 2).

Такое изменение характеристических температур можно объяснить только после проведения структурных исследований.

Известно, что изменение состава соединения TiNi в области гомогенности, связанное с увеличением или уменьшением концентрации никеля и титана, приводит к существенному изменению B2 структуры [2]. Даже незначительное увеличение концентрации никеля приводит к резкому снижению характеристической температуры M_S. Снижение температур МП при легировании до 0,5 ат. % Ag (рис. 2) связано с увеличением содержания никеля в матрице за счет образования частиц, обогащенных по титану Ti_2Ni и/или Ti_2Ag. А рост характеристических температур в сплавах с более высокими добавками серебра обусловлен изменением соотношение титана и никеля в матрице в сторону увеличения титана. Это может достигаться только при кристаллизации в матричной фазе частиц типа $TiNi_3$.

Важной особенностью сплавов на основе никелида титана, легированных серебром, является то, что серебро может, как понижать, так и повышать характеристические температуры мартенситных превращений. Это имеет важное практическое значение, так как элемент Ag позволяет слегка смещать температуры фазовых превращений.

Статья написана в рамках научного проекта (№ 8.1.42.2015), выполненного при поддержке Программы «Научный фонд Томского государственного университета им. Д.И. Менделеева» в 2015-2016 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Singleton M., Nash P. // Bull. Alloy Diagrams. 1987. – V.8. – № 2. – P. 195-199.
2. Гюнтер В.Э., Ходоренко В.Н. и др. медицинские материалы с памятью формы. – Томск: НПП МИЦ. – 2011. – Т.1. – 533 с.

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В НАНОСТРУКТУРНЫХ ПОКРЫТИЯХ НА ОСНОВЕ Zr-Y-O

А.Е. Бардова, М.П. Калашников, В.П. Сергеев
Научный руководитель: к. ф.-м. н, доцент М.В. Федорищева
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г.Томск, пр.Ленина,36 634050
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
Россия, г.Томск, Академический 2/4, 634055
E-mail: fed_mv@mail.ru

TEM INVESTIGATION OF PHASE TRANSFORMATIONS OF NANOSTRUCTURED COATINGS ON THE BASIS OF Zr-Y-O

A.E. Bardova, M.P. Kalashnikov, V.P. Sergeev
Scientific Supervisor: Ph.D, associate professor M.V. Fedorischeva
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str. 36, 634050
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
Institute of Strength Physics and Materials Science, SB RAS, Russia, Tomsk, av. Academicheskii, 2/4, 634055
E-mail: fed_mv@mail.ru

Abstract. *The deposition of the multilayer nanostructuring coatings on the basis of Zr-Y-O are formed by pulse magnetron method. Structure-phase state of nanostructuring coatings was investigated by TEM. It was established, that there are the ZrO_2 phases in tetragonal and monoclinic modifications in layers on the basis of Zr-Y-O system.*

Циркониевая керамика занимает ведущее место среди огнеупорных конструкционных материалов, поскольку сохраняет высокие механические свойства до температур, составляющих 0,8-0,9$T_{пл}$, равной 3173 К. Именно поэтому покрытия на основе диоксида циркония ZrO_2 используются главным образом, как теплозащитные покрытия в горячих секциях турбин и в других машинных узлах.

Особое внимание исследователей обращено на обратимые мартенситные превращения в металлических сплавах (так называемые трансформационные превращения). Такие сплавы относятся к группе так называемых "умных" (smart) функциональных материалов, так как позволяют управлять своим поведением [1]. Тетрагональная фаза способна испытывать мартенситный фазовый переход в моноклинную фазу. Фазовый переход сопровождается развитием сдвиговых и объемных деформаций, обеспечивающих релаксацию напряжений и смыкание поверхностей трещин. Реализующийся эффект упрочнения позволяет достигать в керамических материалах прочностных характеристик (трещиностойкости, прочности), сопоставимых с конструкционными материалами.

Целью работы было проследить фазовые превращения, происходящие в покрытии, нанесенном на титановую подложку в системе Zr-Y-O «in-situ» при разных температурах методом высокотемпературной электронной микроскопии (ПЭМ).

Покрытие на основе Zr-Y-O осаждали методом импульсного магнетронного распыления циркониево-иттриевой мозаичной мишени на вакуумной установке УВН-05МД «КВАНТ». Структурно-фазовое состояние исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе JEOl-2100 (ЦКП «НАНОТЕХ» ИФПМ СО РАН).

Методом рентгеноструктурного анализа было установлено в наших предыдущих работах [2,3], что в однослойных покрытиях на основе Zr-Y-O присутствуют фазы ZrO_2, в различных структурных модификациях. Фаза ZrO_2 представлена двумя модификациями: тетрагональной (t) и моноклинной (m).

Исследования, проведенные методом ПЭМ, показали, что зеренная структура покрытия в слое на основе Zr-Y-O (рис.1) является столбчатой. Продольный размер зерен фазы ZrO_2 совпадает с осью роста покрытия и равен толщине слоя, а поперечный размер в среднем ~70 нм. На рис. 1, а, б приведены светлопольные изображения покрытия и электронограммы, полученные в режиме нанодифракции с участков 1 и 1' (отмечено кружками на светлопольном изображении) и схемы их индицирования для исходного состояния и при температуре 900°С (рис.2, в, е). Если в исходном состоянии покрытия на электронограмме наблюдаются рефлексы, принадлежащие плоскости обратной решетки $(1\bar{1}0)$ тетрагональной модификации фазы ZrO_2, то при 900°С – принадлежащие плоскости $(1\bar{2}0)$ той же модификации. В данном случае нагрев привел к переориентации кристаллической решетки столбчатых зерен тетрагональной фазы ZrO_2. Угол переориентации зерен составляет 18 градусов (рис 1, д).

На рис. 1, г, ж приведены электронограммы и схемы индицирования, полученные со второго участка, отмеченного на светлопольном изображении. Видно, что в исходном состоянии на микродифракционной картине присутствуют рефлексы, принадлежащие плоскости $(01\bar{1})$ тетрагональной фазы ZrO_2. В результате нагрева фольги до 900°С под действием термоупругих напряжений тетрагональная фаза совершает мартенситный переход в моноклинную. На рис. 1, ж приведена микроэлектронограмма с рефлексами, принадлежащими плоскости 101 обратной решетки моноклинной фазы ZrO_2. Эти данные подтверждаются данными, полученными при расшифровке кольцевых электронограмм. На рис. 1, з, и приведены микродифракции, полученые в исходном состоянии и при температуре 900°С. Они могут быть идентифицированы как принадлежащие тетрагональной и моноклинной фазам ZrO_2. Обратимое движение фазовых границ между низкотемпературными и высокотемпературными фазами m-ZrO_2 ↔ t-ZrO_2, обнаруженное при исследовании покрытия на основе Zr-Y-O лежит в основе механизма трансформационного упрочнения [4]. Локально протекающие мартенситные превращения t → m в ZrO_2 способствуют смыканию краев трещин, образующихся при термоциклических или других нагрузках, благодаря чему уменьшается интенсивность концентраторов напряжений вблизи дефектов. В результате существующие или вновь образовавшиеся микротрещины становятся стабильными при сохранении уровня внешней нагрузки [4]. Этому способствуют мартенситные фазовые превращения, которые сопровождаются не только развитием сдвигов, но и существенным изменением объема материала. Переход из тетрагональной в моноклинную фазу сопровождается увеличением объема фазы на 4 % [3].

Т.о., проведенные эксперименты методом высокотемпературной электронной микроскопии позволяют нам говорить об обратимых мартенситных фазовых переходах, которые обеспечивают напряжений и смыкание поверхностей трещин.

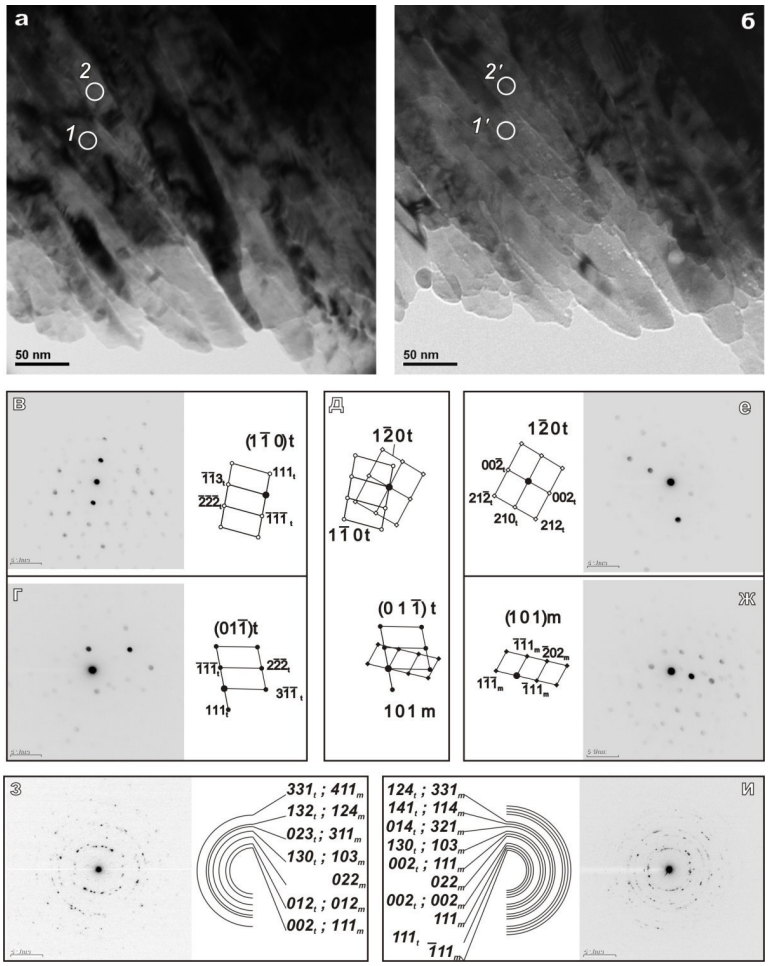


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение покрытия на основе Zr-Y-O: светлопольные изображения структуры покрытия в исходном состоянии (а) и после нагрева до 900 ℃ в колонне микроскопа (б); микродифракционные картины для исходного состояния (в, е, з) и схемы их индицирования; микродифракционные картины и схемы их индицирования для покрытия, нагретого до температуры 900 ℃ (е, ж, и); схемы разориентаций кристаллических решеток фаз в исходном состоянии и при T=900 ℃ на участках 1 и 1′ и 2 и 2′.

Работа выполнена в рамках основной научной программы исследований академии наук за 2013-2020 годы и при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ciao Y.H. and Chen I - Wei. // Acta metal. mater.- 1990.-Vol. 38. - No. 6. - P. 1163-1174.
2. Sergeev V. P., Panin V. E., Rizakhanov R. N., Koroteev A. S., Fedorischeva M. V., Neufeld V.V.,
3. Kalashnikov M. P. // Advanced Materials Research. – 2014.-V.880.-146-150.
4. Hannink R. H. J., Kelly P.M., Muddle B. C. Transformation toughening in zirconia-containing ceramics // J. Am. Ceram. Soc.- 2000. -V. 83. -P. 461-487.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СПЕЧЕННОГО КОМПОЗИТА ZrO_2(Mg)-MgO

А.С. Буяков [1,2],

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н., С.Н. Кульков [1,2,3]

[1]Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина 36, 634050

[2]Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

Россия, г. Томск, пр. Академический 2/4, 634055

[3]Национальный исследовательский Томский политехнический университет

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

E-mail: alesbuyakov@gmail.com

STRUCTURE STUDYING OF SINTERED ZrO_2(Mg) –MgO COMPOZITE

A.S. Buyakov [1,2]

Scientific Advisor: Prof., Dr. S.N. Kulkov [1,2,3]

[1]National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

[2]Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, Russia, Tomsk, Akademicheskiy str., 2/4, 634055

[3]National Research Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: alesbuyakov@gmail.com

Abstract. *Composite material ZrO_2(Mg)-MgO with different magnesia concentrations and 50 % of porosity were studied. Were measured intensity of the crystalline lattice peaks and composite porosity. It is shown that intensity of ZrO_2 cubic phase decrease with increasing of MgO concentration. Material has a bimodal porosity distribution which does not depend on the composition and equal to 30 and 100 micrometers.*

Формирование иерархических структур в композиционных материалах является актуальной задачей современного материаловедения. Композиты ZrO_2-MgO вызывают интерес и в качестве конструкционного материала, и в качестве материала функционального назначения, например, как пенокерамический материал для реконструкции костной ткани или пористый фильтрующий материал [1-3].

Целью проводимых исследований является исследование структуры керамического композиционного материала ZrO_2-MgO с пористостью 50 %.

В работе изучены керамические материалы с различной концентрацией MgO от 0 до 100%, с объемом порового пространства 50 %, спеченные при температуре 1600 °С. Такой уровень пористости был достигнут путем добавления 50 % (от общего объема) частиц сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) в исходные дисперсные составы, который был удален выдержкой в течение 1 часа при 300 °С во время спекания.

Исследована тонкая кристаллическая структура методом рентгеноструктурного анализа и поровое строение изучаемых керамик с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) (Рис. 1).

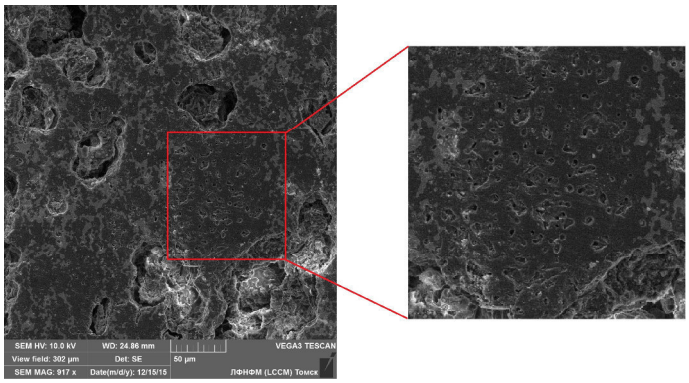


Рис. 1. РЭМ снимки шлифованной поверхности композита с 50 % MgO в составе

В работе изучены материалы пяти составов. Формование и спекание керамических образцов происходило при идентичных условиях. Методом случайных секущих определен средний размер и распределение пор. На основе полученных данных можно выделить два уровня пористости: макропоры, образованные частицами СВМПЭ, со средним размером порядка 100 мкм, и микропоры, средний размер которых варьировался около 30 мкм (Таблица 1).

Таблица 1

Зависимость среднего размера пор от состава

Состав	ZrO_2(Mg)	75 % ZrO_2(Mg) 25 % MgO	50 % ZrO_2(Mg) 50 % MgO	25 % ZrO_2(Mg) 75 % MgO	MgO
Средний размер пор	29 мкм 110 мкм	30 мкм 104 мкм	27 мкм 87 мкм	26 мкм 101 мкм	28 мкм 105 мкм

Исследована кристаллическая структура материалов. Показано, что интенсивность кубической фазы ZrO_2 увеличивается, с ростом концентрации ZrO_2 в составе, обратно пропорционально интенсивности MgO (Рис. 2). Средний размер областей когерентного рассеяния кубической фазы ZrO_2 увеличивается с ростом концентрации MgO в составе, в то же время микроискажения кристаллической решетки ZrO_2 и средний размер областей когерентного рассеяния и микроискажения кристаллической решетки MgO уменьшаются (Рис. 3) [4].

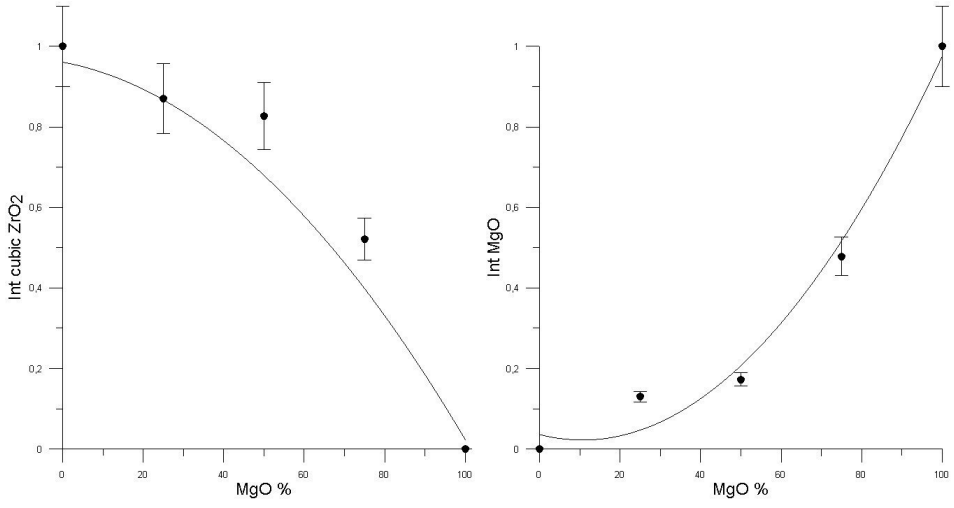


Рис. 2. Зависимость интенсивностей фаз ZrO_2 и MgO от состава

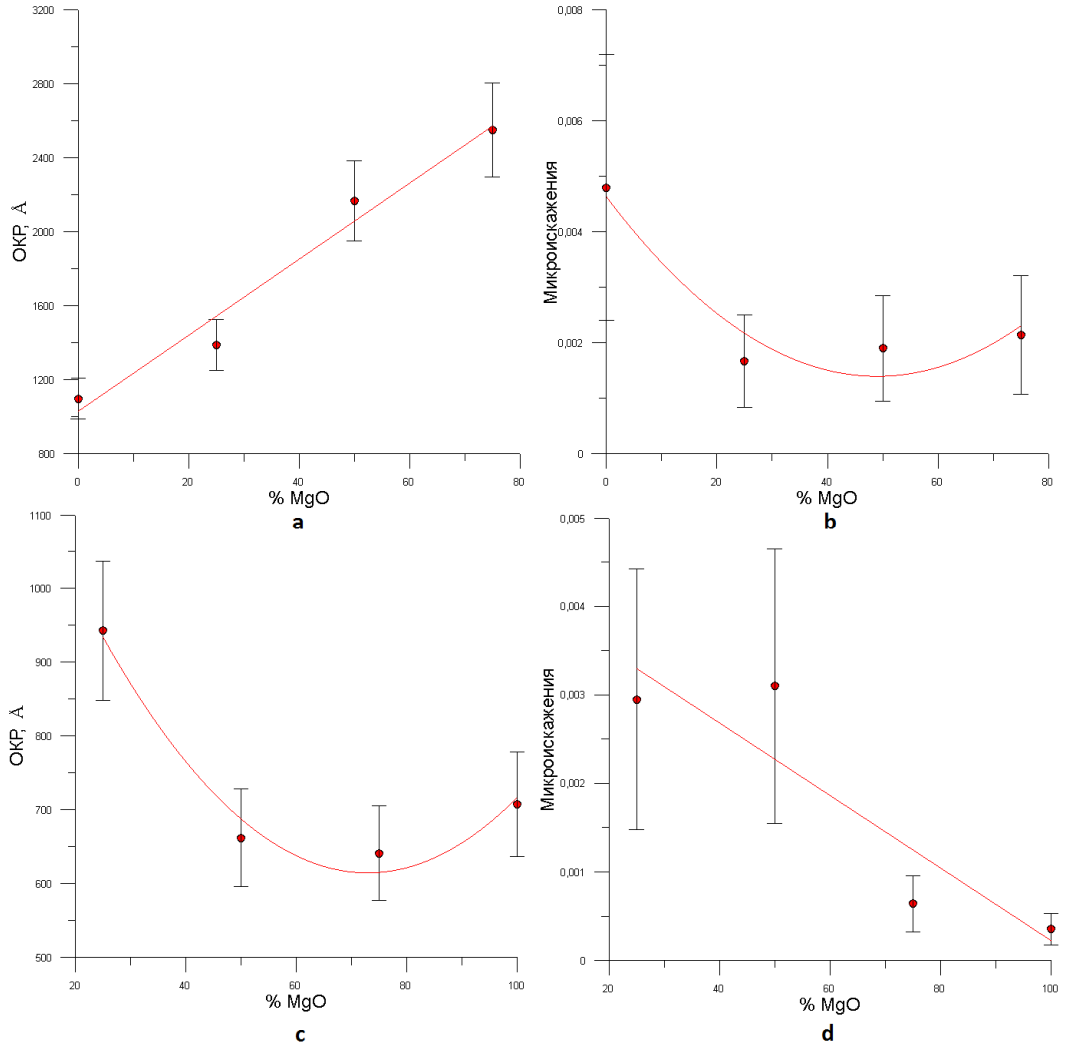


Рис. 3. Зависимость областей когерентного рассеяния и микроискажений кристаллической решетки ZrO_2 и MgO от состава

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Duangsupa C., Kulkov S. N. Structure and mechanical properties of ZrO 2 (MgO)—CaSiO 3 composites // Strategic Technology (IFOST), 2012 7th International Forum on IEEE, 2012. – С. 1-4.
2. Буякова С.П., Кульков С. Н. Фазовый состав и особенности формирования структуры в нанокристаллическом ZrO2//Российские нанотехнологии. – 2007. – Т. 2. – С. 1-2.
3. Буякова С.П. Свойства, структура, фазовый состав и закономерности формирования пористыхнаносистем на основе ZrO2: Автореф. дис. докт. техн. наук. - Томск, 2008.
4. Уманский Я.С. и др Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я.С. Уманский и др. М.: Металлургия, 1982. 632 с. 26.

КИНЕТИКА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ЛЮМИНОФОРОВ ПОСЛЕ ВОЗБУЖДЕНИИ ИМПУЛЬСОМ ПОТОКА ЭЛЕКТРОНОВ

В.А. Ваганов, Е.Ф. Полисадова, А.А. Мархабаева
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. В.М. Лисицын
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: nba_vitas@mail.ru

LUMINESCENCE KINETICS OF PHOSPHORS AFTER EXCITATION BY ELECTRON BEAM

V.A. Vaganov, E.F. Polisadova, A.A Marhabaeva
Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.M. Lisitsyn
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: nba_vitas@mail.ru

***Abstract**. The luminescence decay of industrial phosphors based on yttrium-aluminum garnet has been investigated at the excitation by an electron beam. The ratio of slow and fast component amplitude in the kinetics of luminescence decay was estimated. It is shown that the luminescence decay time depends on the composition of the phosphor. The luminescence decay time can be used for analysis of the phosphors, to determine their quality.*

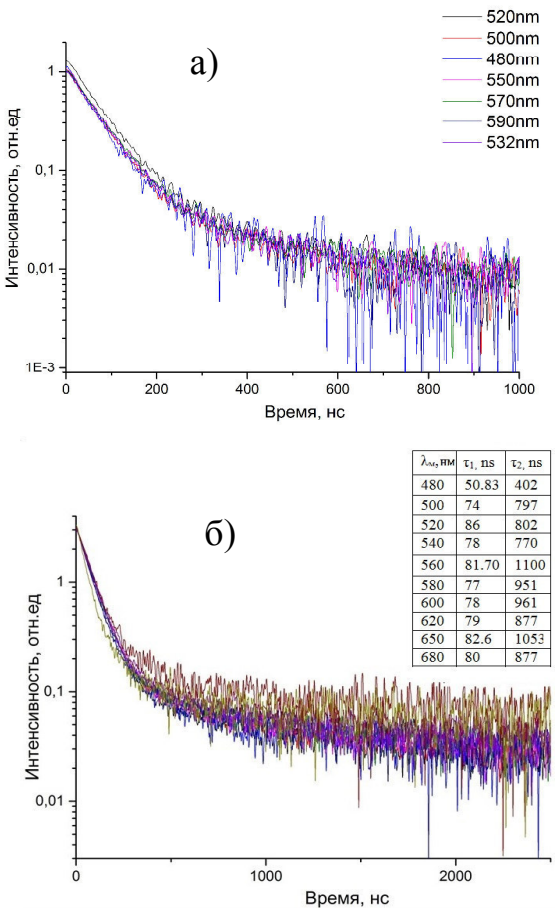
Возбуждение люминофоров импульсами потока радиации наносекундной длительности с регистрацией кинетики послесвечения с высоким временным разрешением позволяет получать прямую информацию о процессе передачи энергии возбуждения центрам свечения [1-2]. В настоящей работе приведены результаты исследования импульсной катодолюминесценции (ИКЛ) группы близких по составу люминофоров.

Для исследований использовались промышленные люминофоры в виде порошков микрокристаллов с размерами зерен не более 30 мкм. Элементный состав выбранных люминофоров был определен с использованием сканирующего электронного микроскопа Quanta3D 200i с системой энергодисперсионного рентгеновского анализа (EDAX). Основу люминофоров составляют твердые растворы окислов Y, Al, Gd, активированных Ce, Pr, Eu. Гранулометрический состав порошков определен с помощью оптического микроскопа «Leica DM 6000 M».

Измерения спектров ИКЛ и их изменения со временем проводились на импульсном оптическом спектрометре. Люминофоры возбуждались при комнатной температуре единичными импульсами потока электронов со средней энергией 250 кэВ, длительностью импульса – 10 нс. Люминесценция при заданной длине волны измерялась в спектральном диапазоне 300-900 нм, во временном интервале $1\cdot10^{-8}$ - $1\cdot10^{-5}$с после окончания действия импульса со временным разрешением 10 нс. Для регистрации кинетики люминесценции использовался ФЭУ 84-6, цифровой осциллограф «LeCroy 6030A», монохроматор МДР-3.

На рис.1 (а) приведены результаты исследования кинетических кривых затухания люминесценции люминофора СДЛ 5000 в различных участках спектра. Все кривые нормированы по максимальным

значениям люминесценции при заданной длине волны в начальный момент времени. Во всем исследованном диапазоне спектра от 480 до 590 нм кинетические кривые затухания люминесценции люминофора СДЛ 5000 подобны.



λ_{ex}, нм	τ_1, ns	τ_2, ns
480	50.83	402
500	74	797
520	86	802
540	78	770
560	81.70	1100
580	77	951
600	78	961
620	79	877
650	82.6	1053
680	80	877

Рис. 1. Кинетика затухания люминесценции люминофора СДЛ 5000 (а) и СДЛ 4100 (б)

Кинетические кривые в интервале времен от 10 нс до 2 мкс достаточно описываются совокупностью двух экспоненциальных кривых с характеристическими временами τ_1=61 и τ_2=502 нс. Соотношение амплитуд компонентов равно A_1/A_2=3 10^4. Соотношение вкладов компонентов в общий выход люминесценции $A_1*\tau_1/A_2*\tau_2$=3.65. Таким образом, вклад коротковременного компонента является достаточно большим, спектр люминесценции не изменяется со временем.

На рис.1 (б) приведены результаты исследования кинетических кривых затухания люминесценции люминофора СДЛ 4100 в различных спектральных диапазонах. На вставке приведена таблица характеристических времен затухания в различных спектральных диапазонах. В отличие от люминофора СДЛ 5000, измеренные в диапазоне спектра от 480 до 680 нм кинетики люминесценции СДЛ 4100 отличаются по времени затухания медленного компонента. Это свидетельствует о том, что спектральный состав широкополосного свечения обусловлен несколькими излучательными переходами в структуре центров свечения.

Характеристические времена затухания люминесценции в полосе на 540 нм равны τ_1=78 и τ_2=770 нс. Соотношение амплитуд компонентов в максимуме полосы равно A_1/A_2=20, вкладов компонентов в общий выход люминесценции $A_1*\tau_1/A_2*\tau_2$ = 2,05. Сопоставление кинетических характеристик люминесценции близких по составу люминофоров СДЛ 5000 и СДЛ 4100 позволяет констатировать, что они могут очень существенно изменяться от соотношения элементов состава: Y/Al/Ga/O = 17.36 /24.75 /9.14 /48.75 для СДЛ5000 и 13.74 /31.53 /0 /54.73 для СДЛ4100.

На рис.3 приведены результаты исследования кинетических кривых затухания люминесценции люминофора СДЛ 2345 при различных длинах волн, показан спектр ИКЛ люминофора и дисперсия характеристического времени затухания коротковременного компонента по спектру. Из кинетических кривых хорошо видно, что имеет место увеличение характеристического времени затухания люминесценции от 30 до 70 нс с ростом длины волны от 380 до 600 нм.

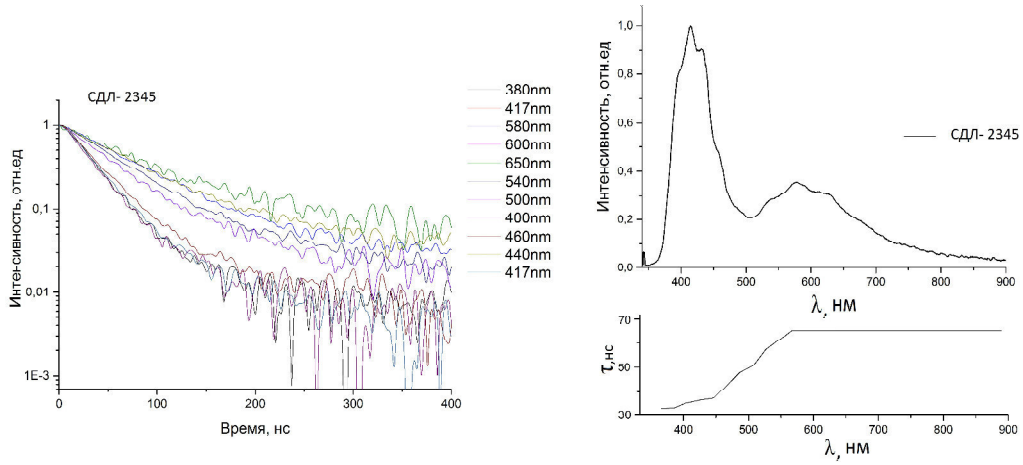


Рис. 2. Кинетики затухания люминесценции люминофора СДЛ 2345 и дисперсия τ по спектру

В оранжево-красной и ближней ИК области время затухания не меняется. Полосы люминесценции на 585 и 416 нм обусловлены центрами свечения, время жизни которых в возбужденном состоянии различается более чем с два раза.

Таблица 1

Время затухания и светосумма ИКЛ в основных полосах свечения люминофоров

№	Образец	λ_{max}, нм	Соотношение Y/Al/Ga/O	A_1	τ_1, μs $_1$ мкс	$A_1 \times \tau_1$	A_2	τ_2, μs	$A_2 \times \tau_2$
1	СДЛ-3400	582		3,20	128,2	411,26	0,438	1568,1	686,78
2	СДЛ-3000	575		3,47	103,9	360,81	0,630	687,8	433,31
3	СДЛ-3300	572		2,35	105,6	248,16	0,405	1014	410,67
4	СДЛ-1000	633		3,2	75	240	0,2	1092	218
5	СДЛ-2700	580		2,28	43,68	99,59	0,288	405,4	116,75
6	СДЛ-2466	571		2,44	72,66	177,29	0,072	1445	104,04
7	СДЛ-5100	532	17.4 /24.8/9.1/48.8	3,90	70,02	273,22	0,05	1528,8	76,44
8	СДЛ-4100	535	13.7/31.5/0/54.7	1,88	78	147,11	0,094	760	71,44
9	СДЛ-5000	534		0,92	61,39	56,85	0,031	502,2	15,57
10	СДЛ-2345	585		0,63	67,98	42,83	-	-	-

В таблице 1 приведены характеристики кинетики ИКЛ в максимумах основных полос люминесценции исследованных люминофоров. В микросекундном диапазоне кинетика затухания ИКЛ хорошо описывается двумя экспоненциальными функциями с характеристическими временами от 33 до 130 нс и от 0.2 до 1.6 мкс в зависимости от состава люминофора. Наибольшая светосумма медленного компонента характерна для люминофора СДЛ-3400.

Таким образом, показано, что кинетические характеристики затухания свечения люминофора и светосумма в основных спектральных полосах зависят от соотношения основных компонентов и могут использоваться для анализа люминофора в процессе производства и оценки его качества.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lisitsyn, V. M., Valiev, D. T., Tupitsyna at al. Effect of particle size and morphology on the properties of luminescence in ZnWO4 // Journal of Luminescence. - 2014 - Vol. 153. - p. 130-135.
2. Bikhert E. V., Lisitsyn V. M., Lisitsyna L. A. at al. Pulsed cathodoluminescence of YLiF4 crystals at 15 K // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B. - 2014 - Vol. 327.- pp. 121-123.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ПРОМЫШЛЕННЫХ ЛЮМИНОФОРОВ

В.А. Ваганов, Д.Т. Валиев, А.Т. Тулегенова
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. В.М. Лисицын
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: nba_vitas@mail.ru

LUMINESCENT PROPERTIES OF INDUSRIAL PHOSPHORS

V.A. Vaganov, D.T. Valiev, A.T. Tulegenova
Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.M. Lisitsyn
National research Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: nba_vitas@mail.ru

***Abstract**. The results of luminescent investigations of industrial phosphors in the form of solid solutions of oxides of Y, Al, Gd, activated by Ce^{3+}, Pr^{3+}, Eu^{3+} were shown. It has been observed that in the excitation spectra of phosphors manifested two bands with maxima at 340 and 460 nm, for FL-6040 for typical mono broad band with a maximum at 510 nm. The differences in the luminescence spectra depend on different ways of excitation of luminescence.*

Возбуждение потоками высокоэнергетических электронов наносекундной длительности является перспективным для изучения процессов передачи энергии возбуждения центрам свечения в люминофорах, сцинтилляторах [1]. При таком способе возбуждении энергия передается матрице, а затем только центрам свечения. В настоящей работе приведены результаты исследований спектров фотолюминесценции и импульсной катодолюминесценции (ИКЛ) группы близких по составу промышленных люминофоров различных фирм.

Элементный состав выбранных люминофоров был определен с использованием сканирующего электронного микроскопа Quanta3D 200i с системой энергодисперсионного рентгеновского анализа (EDAX). Информация по составу исследованных люминофоров приведена в работе [2]. Образы люминофоров представляют собою твердые растворы окислов Y, Al, Gd, активированных Ce, Pr, Eu, в виде порошка со средним размером частиц ~30 мкм.

Спектры оптического возбуждения и люминесценции люминофоров были измерены с использованием спектрофлуориметра «AGILENT CARY ECLIPSE». Интегральные спектры ИКЛ измерялись при возбуждении импульсом потока электронов со средней энергией 250 кэВ, длительностью импульса – 10 нс. Регистрация интегральных спектров свечения ИКЛ осуществлялась оптоволоконным спектрометром AvaSpec-2048 в спектральном диапазоне 200 – 1100 нм. Время интегрирования составляло 2мс.

Примеры измеренных спектров возбуждения и люминесценции люминофоров при оптическом возбуждении приведены на рис.1.

Люминесценция всех исследованных люминофоров хорошо возбуждается оптическим излучением в области 300-500 нм. В спектре возбуждения большинства исследованных образцов проявляются две полосы с максимумами на 340 и около 460 нм. В некоторых люминофорах спектр возбуждения сложный. Например, спектр возбуждения люминофора FL 6040, имеет вид несимметричной монополосы перекрывающей область от 300 до 550 нм с максимумом на 510 нм. Спектры ФЛ большинства исследованных люминофоров имеют вид монополосы с максимумами в области 512 – 533 нм, в некоторых - в области 580 – 610 нм.

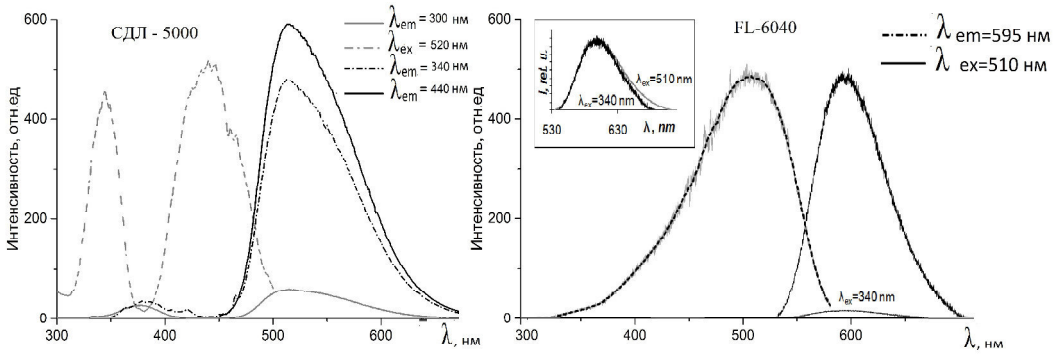


Рис.1. Спектры оптического возбуждения и люминесценции люминофоров СДЛ 5000 и FL-6040

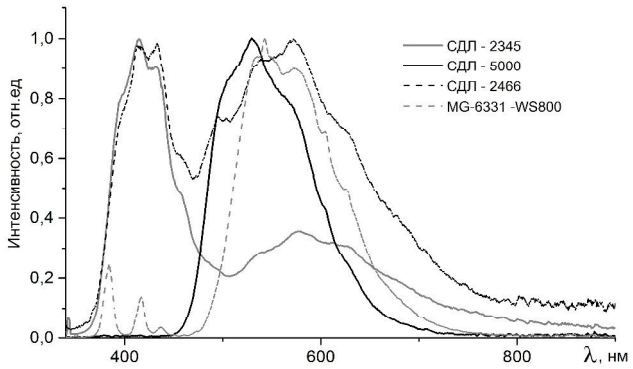


Рис.2. Интегральные спектры ИКЛ люминофоров СДЛ-2345, СДЛ-5000, СДЛ-2466, MG-6331-WS800 при возбуждении импульсом потока электронов

В спектрах ИКЛ (рис.2.) проявляются полосы излучения в видимой области, подобные известным для фотолюминесценции. Кроме того, в некоторых люминофорах проявляются полосы излучения в УФ области. В люминофорах СДЛ2345, СДЛ2466 наблюдается интенсивная полоса люминесценции в области 350-460 нм, в этой же области слабая в FL630, 32ФЛЖ. В MG 531W S 800, MG 633 1W s800, MG-397 2 W S800, MG571-1w s800, MG-562-1w s800, L-2083-2+l2085-1s1000, L-2082-1+AWS-90821-3S 1000, L-2086 2W S 1000, GD 257 2W, GD 273-1 1W наблюдаются две узкие слабые полосы люминесценции на 390 и 416 нм.

Использование спектрометра AvaSpec-2048 позволяет получить одновременно совокупность информации о спектре люминесценции: спектр люминесценции, ширину спектра, положение максимума. Кроме этого спектрометр позволяет отобразить информацию о цветовых характеристиках: диаграмму и координаты цветности. Информация о координатах цветности является принципиально важной для характеристики излучательных свойств источников света, но малоинформативной для изучения физических процессов в люминофоре. Отметим также, что координаты цветности люминесценции люминофоров являются параметром более подходящим для их различения, чем положение и полуширина полосы люминесценции (рис. 3). Сопоставление спектров ИКЛ и ФЛ позволяет сделать следующие выводы: спектры в основном подобны, но имеют несколько отличий по положению и по форме.

В таблице 1 приведены сводные характеристики спектров ИКЛ и фотолюминесценции для исследованных люминофоров.

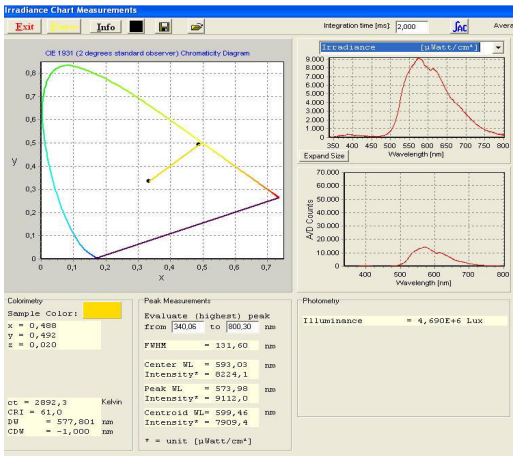


Рис. 3. Пример информации отображаемой на дисплее спектрометра

Таблица 1

Интегральные спектры ИКЛ и фотолюминесценции в люминофорах

Наименование люминофора	ИКЛ		λвозб = 440 нм		Координаты цветности ИКЛ		
	Полуширина ΔE, eV	$\lambda_{Макс}$, нм	Полуширина ΔE, eV	$\lambda_{Макс}$,нм	x	y	z
СДЛ5000	0,47	534	0,393	515			
СДЛ2345	0,47 /0,684	416 / 585			0,274	0,235	0,491
СДЛ4100	0,455	535	0,403	533	0,402	0,554	0,043
СДЛ 3000	0,473	575			0,470	0,508	0,022
СДЛ 1000	0,24	633	0,440	530			
СДЛ3300	0,477	572	0,384	532	0,451	0,526	0,023
СДЛ5100	0,447	532			0,343	0,553	0,104
СДЛ2700	0,482	580			0,488	0,492	0,020
СДЛ3400	0,48	582			0,445	0,528	0,028
СДЛ4000	0,432	535			0,417	0,549	0,033
MG 531W S 800	0,494	540	0,399	533			
MG 633 1W s800	0,436	545	0,405	533			
L-2083 2+l20851s100	0,477	545	0,415	533	0,444	0,517	0,038
AWS 5 90818-1	0,463	540	0,406	533			
FL-5049	0,242	630	0,502	564			

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Степанов С.А., Валиев Д.Т., Вишнякова Е.А. и др. Импульсная фото- и катодолюминесценция силикатного люминофора с европием// Известия Вузов. Физика Т.58 №6-2 стр. 259-264
2. Зоренко Ю.В., Савчин В.П., Горбенко В.И., Возняк Т.И., Зоренко Т.Е. Люминесценция и сцинтилляционные свойства монокристаллов и монокристаллических пленок $Y_3Al_5O_{12}$: Ce // Физика твердого тела. – 2011. – Т. 53. – № 8. 1542-1545 – С.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТЕЙ И ГЕТЕРОИНТЕРФЕЙСОВ НА БАЗЕ ОКСИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ПОМОЩЬЮ РАСЧЁТОВ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ

И.И. Варламова, И.И. Пиянзина

Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. О.В. Недопёкин

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Казанский (Приволжский) Федеральный Университет»

Россия, г. Казань, ул. Кремлёвская, 18, 420008

E-mail: varlamova.irina93@gmail.com

ELECTRONIC AND STRUCTURAL ANALYSIS OF SURFACES AND INTERFACES BASED ON TRANSITION METAL OXIDE BY AB-INITIO CALCULATION

I.I. Varlamova, I.I. Piyanzina

Scientific Supervisor: lecturer, PhD, O.V. Nedopekin

Kazan Federal University, Russia, Kazan, Kremlin str., 18, 420008

E-mail: varlamova.irina93@gmail.com

Abstract. *Since the discovering of high temperature superconductivity a great effort has been made to study the behavior of strongly correlated electrons in transition metal oxides. Various types of the impurities, crystal structure defects, stoichiometry variations, external electric and magnetic fields, light illumination, uniaxial or hydrostatic pressure can serve as the way of control the transition metal oxide properties. Such a variability of the transition metal oxides with respect to different perturbations obviously provides one with a possibility of the "new state engineering" - fine multidimensional tuning to the phenomena predicted by theory. As a result of structural tuning during the heterointerface growing a variety of outstanding many-body phenomena could be observed. Most of the efforts have concentrated on the study of the high-mobility 2D electron gas appearing in heterostructures combining two band insulators. The most studied combination is two band insulators* $LaAlO_3$ *and* $SrTiO_3$. *In 2004 Ohtomo and others found conductivity in thisheterointerface [1].*

Основная задача настоящей работы заключается в исследовании электронных свойств слоистых систем. Для такого описания наиболее распространённой методикой является поиск плотности состояний - в данном подходе считается количество доступных состояний с какой-либо энергией $n_{DOS}(\varepsilon)$.

Расчёт равновесных состояний структур $SrTiO_3$ и $LaAlO_3$ и дальнейшее изучение их электронных свойств осуществлялся с помощью программы VASP, интегрированной в программый пакет MedeA в рамках теории функционала плотности с использованием функционала обменно-корреляционной энергии GGA-PBE. В результате таких расчётов параметры решеток, соответствующие $SrTiO_3$ и $LaAlO_3$, равны 3,94 Å и 3,81 Å, что достаточно точно соответствует экспериментальным данным. При исследовании транспортных свойств материалов $SrTiO_3$ и $LaAlO_3$ выяснилось, что ширина запрещенной зоны равна 3,96 эВ и 2,12 эВ соответственно, что подтверждается в ранних работах [2].

Известно, что $LaAlO_3$ состоит из чередующихся полярных слоёв ($La^{+3}O^{-2}$) и ($Al^{+3}O_2^{-2}$), в то время как соединение $SrTiO_3$ представляет собой слоистую систему, состоящую из нейтральных слоёв. Была рассмотрена структура, состоящая из 5,5 ячеек $LaAlO_3$ с идентичными конечными слоями $Al^{+3}O_2^{-2}$, ограниченная вакуумом, равным 15 Å.

Исследование электронных свойств данной структуры, обладающей параметром элементарной ячейки a=3,941 Å, показывает, что уровень Ферми (E_f) обладает ненулевой плотностью состояний и выше него существуют пустые уровни энергии, рис. 1 (а). Это говорит о том, что в ячейке наблюдается дефицит электронов, или, что эквивалентно, наличие дырки.

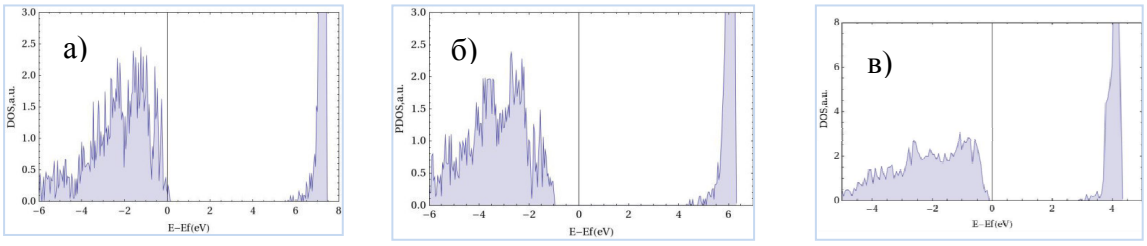


Рис. 1.
а) Плотность состояний ячейки $LaAlO_3$ с $Al^{+3}O2^{-2}$ поверхностным слоем, a= 3,941 Å
б) Плотность состояний $LaAlO_3$ с атомом H на поверхности
в) Плотность состояний структуры $LaAlO_3$ с кислородными вакансиями на поверхности

Первый случай реконструкции поверхности – это адсорбция водорода на поверхность в ходе роста структуры, что наблюдалось, например, в работе [3]. Для того, чтобы выяснить влияние адатома на электронные свойства $LaAlO_3$, была построена ячейка 2x2 с двумя атомами водорода на каждой поверхности. Плотность состояний для нее изображена на Рис. 1 (б). Видно, что свободные уровни выше Ферми-уровня становятся полностью заполненными и $LaAlO_3$ с адатомом водорода становится изолятором.

Второй возможный случай структурной перестройки - это кислородная вакансия. Поскольку кислородная вакансия означает избыточные два электрона, то для зарядовой компенсации необходима ячейка 2x2. Из графика плотности состояний Рис. 1 (в) видно, что, аналогично предыдущему случаю, разрешенные состояний на уровне Ферми и выше него становятся запрещенными.

Таким образом, наличие разнозаряженных слоёв $LaAlO_3$ является объектом пристального внимания и причиной использования такого материала, как составляющего гетероструктуры.

Была построена структура, представляющая собой ограниченную с двух сторон различным количеством (2, 3 или 4) слоев $LaAlO_3$, центральную область $SrTiO_3$ (4,5 слоёв), контактирующие при этом слои TiO_2 – $(LaO)^+$, Рис. 2. Каждая из систем ограничивалась слоем вакуума 20 Å, а при расчёте устойчивого равновесного состояния систем использовались периодические граничные условия. Изучалось влияние количества слоев $LaAlO_3$ на вид зонной структуры и плотности состояниия.

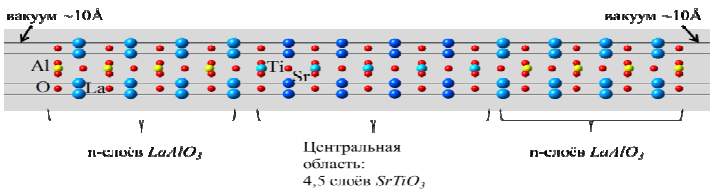


Рис. 2. Вид исследуемой структуры на примере 4.5 $SrTiO_3$ – 2 $LaAlO_3$

Первым шагом в изучении электронных свойств гетероструктур является расчёт структуры на поиск устойчивого положения атомов. Затем решается основная задача данной работы - изучение электрических свойств слоистых структур. В ходе исследования выяснилось, что структуры с двумя и тремя слоями $LaAlO_3$ (при фиксированном количестве слоёв $SrTiO_3$) проявляют изолирующий характер (Рис. 3(а), 3(б)), тогда как структура с большим количеством слоёв $LaAlO_3$ (четыре слоя) проявляет проводящий характер (Рис. 3(в)). Ширина запрещенной зоны для системы с двумя слоями $LaAlO_3$ составляет 1 эВ, с тремя слоями $LaAlO_3$ - 0,5 эВ.

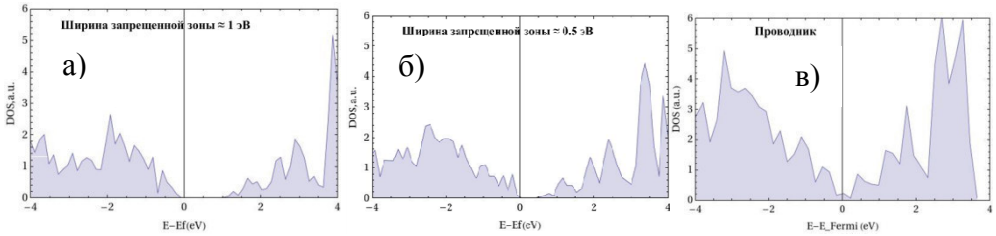


Рис. 3. Зависимость плотности состояний от разности текущей энергии и энергии на уровне Ферми для: (а) 2 слоёв $LaAlO_3$; (б) 3 слоёв $LaAlO_3$; (в) 4 слоёв $LaAlO_3$

Для гетероструктуры, не обладающей запрещенной зоной на уровне Ферми, были выделены слои, вносящие вклад в проводимость: слои TiO_2, в которых возможно формирование двумерного электронного газа, а также поверхностные слои $LaAlO_3$. Здесь возможно образование свободных носителей заряда – электронов вследствие изменения степени окисления ионов Ti от Ti^{+3} до Ti^{+4} при соединении с материалом $LaAlO_3$, при этом нескомпенсированные дырки скапливаются на поверхности $LaAlO_3$ и дают свой вклад в проводимость. Если рассмотреть вклад в электронную плотность от электронных орбиталей системы, то подтверждается, что вклад в проводимость вносят электроны d-орбитали Ti. Данный механизм объясняется в теории полярной катастрофы.

В рамках данной работы были изучены электронные свойства гетероинтерфейсов на основе оксидов переходных металлов $SrTiO_3$ и $LaAlO_3$, были изучены составляющие данных гетероструктур по отдельности, в частности, более подробно были рассмотрены особенности материала $LaAlO_3$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ohtomo, A. A high-mobility electron gas at the LaAlO3/SrTiO3 heterointerface / A. Ohtomo, H. Hwang // Nature. - 2004. - Vol. 427, no. 6973. - Pp. 423-426.
2. Tabata H. Construction of ferroelectric and/or ferromagnetic superlattices by laser MBE and their physical properties/ H.Tabata, K.Ueda, T.Kawai //Materials Science and Engineering: B. – 1998. – Vol. 56. – №. 2. – Pp. 140-146.
3. Yao J. Thermal stimulation of the surface termination of LaAlO3 {100} / J. Yao, P. Merrill, S. Perry et al. // Journal of Chemical Physics. - 1998. - Vol. 108, no. 4. - Pp. 1645-1652.

РАДИАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКОЕ СПЕКАНИЕ ЦИРКОНИЕОЙ КЕРАМИКИ

И.П. Васильев, С.А. Гынгазов, Т.С. Франгульян
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. А.П. Суржиков
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: zarkvon@tpu.ru

RADIATION-THERMAL SINTERING OF ZIRCONIA CERAMICS

I.P. Vasiliev, S.A. Ghyngazov, T.S. Frangulyan
Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.P Surzhikov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: zarkvon@tpu.ru

Abstract. *A comparative analysis of the efficiency of sintering zirconia ceramics using thermal and radiation-thermal methods of heating has been carried out. It was found that the temperature of radiation-thermal sintering of zirconia ceramics reduced as compare with conventional methods of roasting. Ceramics, sintered in a beam of accelerated electrons at T = 1200 ° C is characterized by high values of density, microhardness and smaller grain size in relation to the optimum regime of thermal sintering material.*

Введение. Основным методом получения циркониевой керамики является высокотемпературное спекание компактированных порошков. С ростом температуры увеличивается диффузионная подвижность компонентов вещества. Поэтому необходимо стремиться понизить температуру спекания и длительность этого процесса, чтобы ограничить рекристаллизационный рост зерен и сохранить их малый размер. Но при этом плотность керамики должна удовлетворять требованиям минимальной пористости. Поскольку как процессы укрупнения зерна, так и уплотнения являются термически активируемыми процессами, одновременно протекающими при спекании, выполнение этих условий встречает определенные трудности. Для их преодоления российскими учеными для активирования процесса спекания керамических материалов предложен новый метод, основанный на применении для нагрева материалов высокоинтенсивного пучка высокоэнергетических электронов [1-4].

В данной работе ставилась задача изучить потенциальные возможности РТ метода при спекании циркониевой керамики из УДП порошков. Данная задача решалась путем сравнительного анализа спекания керамики в пучке ускоренных электронов и традиционным методом.

Методика эксперимента. Спекание керамики осуществлялось из порошка стабилизированного диоксида циркония марки TZ-3Y-E состава (в моль%): 97 ZrO_2 – 3 Y_2O_3, изготовленного методом гидролиза коммерческой фирмой Tosoh. Образцы для исследований процесса спекания формовали сухим одноосным прессованием. Кинетику уплотнения исследуемых образцов в процессе их термического обжига в температурном интервале T= (1200-1500)°C нагрева исследовали с помощью высокочувствительного дилатометра DIL 402C. Радиационно-термическое спекание (РТ спекание) керамики осуществлялось на электронном ускорителе непрерывного действия ЭЛВ-6 института ядерной

физики СО РАН (г. Новосибирск). Энергия ускоренных электронов составляла 1.4 МэВ. Плотность керамических образцов измеряли методом гидростатического взвешивания. Ренгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре ARL X'tra с использованием монохроматизированного Cu K_α рентгеновского излучения. Микроструктуру керамических образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью электронного микроскопа Hitachi TM-3000. Измерение микротвердости образцов проводили с помощью микротвердомера ZHV1M фирмы Zwick (Германия) при нагрузке на индентор P=300 г.

Экспериментальные результаты и их обсуждение. Исследования показали, что способ нагрева не оказывал влияния на фазовый состав спечённой керамики. Как при Т и РТ обжигах компактов на дифрактограммах образцов присутствовали линии, соответствующие только тетрагональному диоксиду циркония. Результаты сравнительного анализа характеристик образцов керамики, полученных при Т и РТ обжигах TZ-3Y-E компактов , приведены в таблице 1.

Таблица 1

Характеристики керамики,из коммерческих порошков TZ-3Y-E, при термическом (Т) и РТ нагревах

Т, °С	Т спекание				РТ спекание			
	$\rho_{отн}$	Θ, %	$R_з$, нм	H_v, ГПа	$\rho_{отн}$	Θ, %	$R_з$, нм	H_v, ГПа
1200	0.86	14	200	7.1	0.993	<1	210	13.7
1300	0.95	5	250	12.5	0.97	3	304	13.5
1400	0.99	1	270	12.9	0.96	4	690	13.3
1500	0.99	1	400	13.1	-	-	-	-
1600	0.99	1	690	13.2	-	-	-	-

Примечание: $\rho_{отн}$, Θ, $R_з$, H_v – относительная плотность, пористость, размер зерна, микротвердость, соответственно.

Они свидетельствуют о том, что РТ обжиг существенно активирует процесс уплотнения керамики в области низких температур. В пределах исследуемого температурного диапазона РТ обжига максимальное значение относительной плотности спеченной керамики приходится на Т=1200°С. В случае термического спекания керамики такое же значение $\rho_{отн}$ достигается при более высоких температурах.

Анализ результатов, представленных в таблице 1, свидетельствует об укрупнении зерен при спекании керамики в режиме РТ нагрева по сравнению с термическим нагревом. Это указывает на то, что радиационное воздействие оказывает стимулирующее действие на рост зерен. Особенно ярко этот эффект проявляется при температуре спекания керамики Т=1400 °С. (рисунок 1 а.б).

Полученные могут быть объяснены в рамках поверхностно-рекомбинационного механизма высокотемпературного радиационно-стимулированного массопереноса в ионных структурах [5]. При действии мощных электронных пучков на материалы подавляющая доля энергии высокоэнергетических ускоренных электронов расходуется на генерацию в них электронных возбуждений. Различные дефекты в ионных структурах являются эффективными местами стока и последующей рекомбинации или аннигиляции элементарных электронных возбуждений. В керамических материалах наиболее эффективно эти процессы разыгрываются в области межзеренных или межфазных границ. Результатом является локальный перегрев этих участков керамики, возникновение локальных температурных градиентов и, как следствие, увеличение диффузионной активности частиц и (зернограничной

диффузии) и эффективной диффузионной проницаемости границ. В порошковых структурах с субмикронным размером зерна процесс уплотнения лимитируется зернограничной диффузией. Поэтому локальный перегрев границ зерен при РТ нагреве с одной стороны должен интенсифицировать процесс консолидации порошковых компактов. С другой стороны описанные процессы могут приводить к увеличению подвижности межзеренных границ, а значит и к увеличению размера зерен.

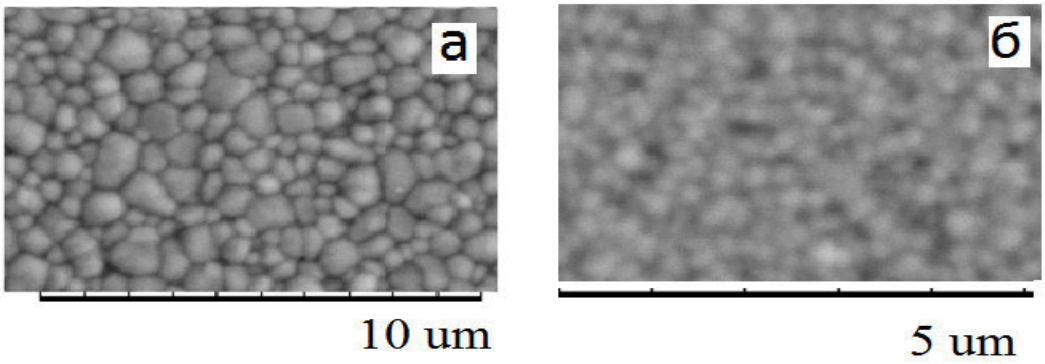


Рис. 1 Микроструктура керамики, спеченной из порошков TZ-3Y-E в режиме РТ(а) и термического (б) обжига при Т=1400 ℃ в течение 1часа

Выводы. Установлено существенное (почти на 200 °С) снижение температуры при радиационно-термическом спекании компактов, изготовленных из порошка TZ-3Y-E, по сравнению с традиционным методом обжига. Керамика, спеченная в пучке ускоренных электронов при Т=1200 °С, характеризуется повышенными значениями плотности, микротвердости и меньшим размером зерна по отношению к оптимальному режиму термического спекания материала.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания «Наука»

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Voronin A.P., Neronov V.A., Boldyrev V.V., Melekhova T.F., Auslender V.L., AleksandrovV.V., Lyakhov N.Z., Polyakov V.A., Savinkina M.A. Radiation-thermal sintering of europium oxide. Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics. 1982. V.21 (8). P. 632-636.
2. Neronov V.A., Melekhova T.F., Tatarintseva M.I., Voronin A.P. Characteristics of the thermal and radiation-thermal sintering processes in the Eu2O3-TiO2 system. Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics. 1988.V. 27 (2).P. 111-114.
3. Pritulov A.M., Surzhikov A.P., Kozhemjakin B.A. Radiation – Thermal Packing of Lithium Ferrite Compacts. Phys. Status Sol.(a).1990. v.119. N2.P.417-423.
4. Malyshev A. V., Lysenko E. N. , Vlasov V. A. Microstructure, electromagnetic and dielectric properties of zinc substituted lithium ferrites prepared by radiation-thermal heating // Ceramics International. - 2015 - Vol. 41. - Issue 10. - p. 13671-13675.
5. Annenkov Yu. M., Physical foundations for high-temperature electron-beam modification of ceramics, Russ. Phys. J. 39 (1996) 1146-1159.

ИНТЕГРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЗАЖИГАНИЯ КАПЛИ ОРГАНОВОДОУГОЛЬНОГО ТОПЛИВА ПРИ РАЗНЫХ ПОДХОДАХ ЕЕ ПОМЕЩЕНИЯ В ПОТОК РАЗОГРЕТОГО ОКИСЛИТЕЛЯ

К.Ю. Вершинина, Д.О. Глушков

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. П.А. Стрижак

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: vershininaks@gmail.com

INTEGRAL IGNITION CHARACTERISTICS OF DROPLET OF COAL-WATER FUEL CONTAINING PETROCHEMICALS AT DIFFERENT METHODS OF ITS TRANSFER INTO HOT OXIDIZER FLOW

K.Yu. Vershinina, D.O. Glushkov

Scientific Supervisor: Prof., Dr. P.A. Strizhak

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: vershininaks@gmail.com

***Abstract**. The ignition and burning of single droplets of coal water fuel containing petrochemicals (CWFP) were investigated. Two experimental approaches were applied. At first, the droplet was fixed inside the flow by special holder (thermal couple, metallic wire or ceramic rod) and the second way is free injection of the droplet into the combustion chamber. The main CWFP components were filter-cake (the coal processing waste), the used turbine oil, the plasticizer. The initial droplet radius was 0.5-1 mm, the temperature and the oxidant flow velocity were 400–1000 K and 0.5–5 m/s. The ignition delay times were defined. The comparison of parameters of the flying droplets ignition with corresponding values for droplets that were fixed by holder was done.*

Для выявления экспериментальной методики и условий, которые наиболее адекватно воспроизводят на лабораторном уровне процессы, протекающие в камерах сгорания энергетических установок, проведено сравнение интегральных характеристик зажигания одиночных капель органоводоугольного топлива (ОВУТ) [1, 2] при разных подходах их помещения в поток разогретого окислителя – стационарном положении капли, подвешенной на держателе, или витании капли в камере сгорания.

Компонентами ОВУТ являлись: фильтр-кек каменного угля марки «К» (отход обогащения угля марки «К» методом флотации) с массовой долей 94.5 %, отработанное турбинное масло (массовая доля 5 %), пластификатор «Неолас» с массовой долей 0.5 %. Компоненты в требуемом соотношении помещались в рабочий стакан гомогенизатора MPW-324 и затем смешивались в течение 10 минут. Генерация капель осуществлялась электронным дозатором Finnpipette Novus.

На рис. 1 представлена схема стенда, используемого для исследования зажигания одиночных капель ОВУТ, закрепленных на держателе в потоке окислителя. Поток разогретого воздуха в цилиндрическом канале *1* создавался при помощи нагнетателя *2* и нагревателя *3*. Для измерения температуры окислителя использовались термоэлектрические преобразователи *4*. Капля *7* крепилась на держателях различного

вида (металлическая проволочка, спай термопары, керамический стержень) и затем посредством координатного механизма *6* опускалась в поток окислителя через отверстие в стенке цилиндра *1* и фиксировалась на оси его симметрии. Для регистрации процессов, протекающих в окрестности капли топлива и для обработки полученных видеозаписей использовались высокоскоростная камера *8* и программное обеспечение Tema Automotive. Диапазоны изменения температуры и скорости потока окислителя составляли 400–1000 К и 0.5–5 м/с.

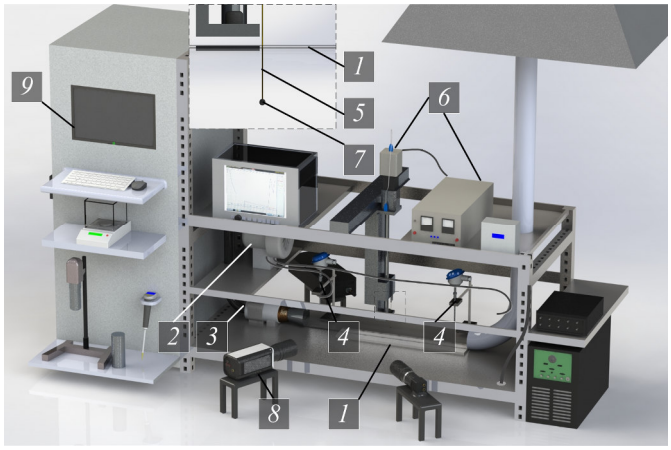


Рис. 1. Схема экспериментального стенда: 1 – цилиндрический канал из кварцевого стекла; 2 – нагнетатель; 3 – воздухонагреватель; 4 – термопары; 5 – держатель (или малоинерционная термопара); 6 – координатный механизм; 7 – капля ОВУТ; 8 – высокоскоростная видеокамера; 9 – персональный компьютер

Получены зависимости времен задержки зажигания капель ОВУТ от температуры окислителя и размера капли (рис. 2).

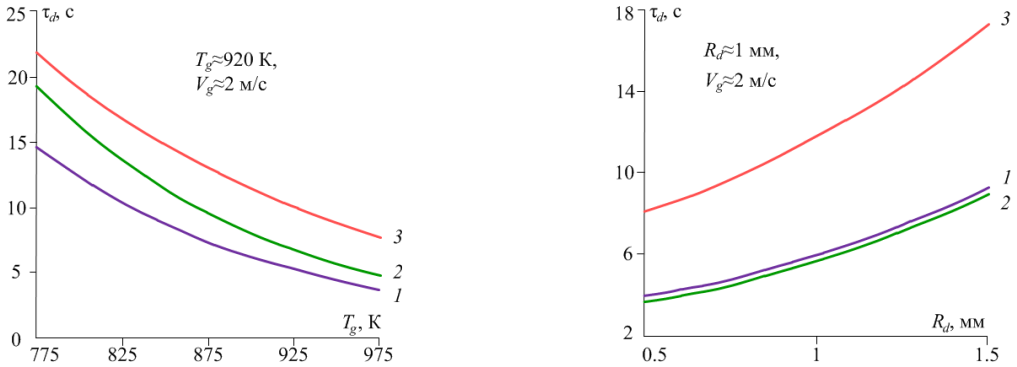
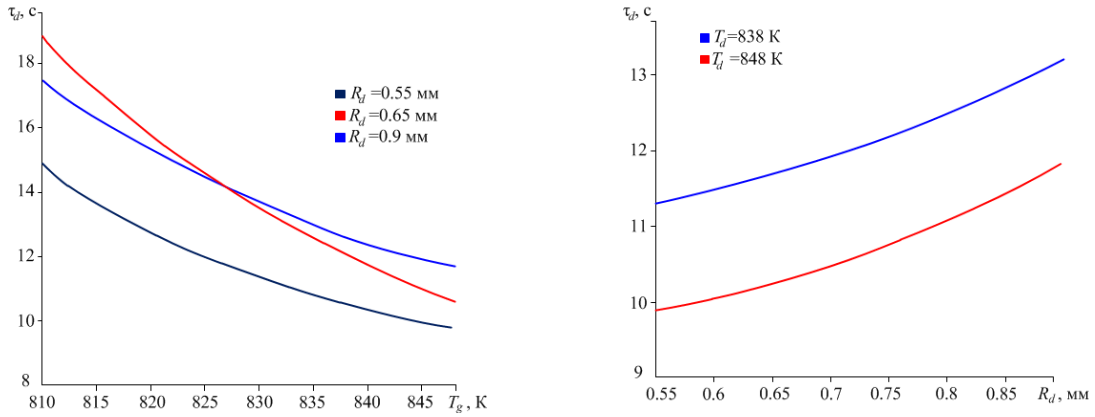


Рис. 2. Времена задержки зажигания капель ОВУТ от температуры окислителя (а) и размера капли (б) при применении разных держателей: 1 – спай термопары; 2 – металлическая (сталь) проволочка; 3 – керамический стержень

Перенос тепла от поверхности капли к держателю оказывает достаточно существенное влияние на характеристики зажигания. Максимальный сток тепла зарегистрирован при использовании керамического стержня, что выражается в завышенных значениях τ_d (по сравнению с τ_d, полученными при подвешивании капли на спай термопары или металлическую проволочку). Размер капли также существенно влияет на характеристики зажигания – при увеличении R_d с 0.5 мм до 1.5 мм наблюдался нелинейный рост τ_d (в среднем в 2.2 раза при креплении капли на спае термопары или металлической проволочке и почти в 3 раза при использовании керамического стержня).

На рис. 3 приведены зависимости, полученные при исследовании зажигания капли ОВУТ в процессе ее витания в потоке окислителя. Для получения данных зависимостей использовался экспериментальный стенд (аналогичный используемому в [3]) с камерой сгорания, представляющей конусообразный канал, изготовленный из жаропрочного стекла. В стенке камеры выполнено отверстие, через которое осуществлялся сброс одиночной капли ОВУТ в поток окислителя посредством координатного механизма [3]. Рост температуры внутри камеры сгорания приводил к значительному снижению τ_d капли (рис. 3, *а*) по причине интенсификации процессов испарения, термического разложения топливного состава за счет увеличения количества теплоты, подводимой к поверхности витающей капли. Крупные капли требуют более длительного прогрева до наступления момента зажигания (рис. 3, *б*).



а *б*

Рис. 3. Времена задержки зажигания витающих капель ОВУТ от температуры окислителя (а) и размеров (б) капли (V_g≈2 м/с)

При идентичных условиях проведения экспериментов для витающих капель характерны меньшие (на 7–25 %) τ_d, чем для капель, стационарно расположенных в потоке окислителя, что связано с разными протеканием тепло- и массообмена (при витании капли реализуется более равномерное обтекание потоком разогретого воздуха, что приводит к интенсификации испарения влаги и горючей жидкости, термического разложения фильтр-кека). Результаты проведенных исследований показывают ограничения и преимущества подходов к исследованию зажигания и горения частиц ОВУТ в лабораторных условиях.

Исследования выполнены за счет средств гранта Российского Научного Фонда (проект № 15–19–10003).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горлов Е.Г. Композиционные водосодержащие топлива из углей и нефтепродуктов // Химия твердого топлива. – 2004. – № 6. – С. 50–61.
2. Glushkov D.O., Shabardin D.P., Strizhak P.A., Vershinina K.Yu. Influence of organic coal-water fuel composition on the characteristics of sustainable droplet ignition // Fuel Processing Technology. – 2016. V. 143. – P. 60–68.
3. Valiullin T.R., Strizhak P.A., Shevyrev S.A. Low temperature combustion of organic coal-water fuel droplets containing petrochemicals while soaring in a combustion chamber model // Thermal Science – Online First. 10.2298/TSCI151215221V.

ПАРАМЕТРЫ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ВЗРЫВА ПРОВОДНИКОВ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ НАНОПОРОШКОВ ЖЕЛЕЗА

М.Н. Власюк, А.В. Пустовалов

Научный руководитель: профессор, д.х.н. А.В. Коршунов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

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

E-mail: pustovalov@tpu.ru

PARAMETERS OF THE WIRE ELECTRIC EXPLOSION FOR PRODUCTION OF IRON NANOPOWDERS

M.N. Vlasyuk, A.V. Pustovalov

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.V. Korshunov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: pustovalov@tpu.ru

***Abstract**. The paper presents the results of study of electrical explosion of Fe wire in air and in argon. The proposed empirical equations allow to calculate the initial conditions of the explosion providing the highest level of energy injected into the wire during the explosion. The influence of argon pressure and energy level injected into the conductor on the average particle size is discussed.*

Введение

Нанопорошки железа получаемые методом электрического взрыва проводника находят широкое применение в качестве катализаторов, добавок к смазочным материалам, пигментов для красок. Основным требованием предъявляемым к таким нанопорошков является их дисперсность и структурные характеристики частиц. Основная сложность получения металлических порошков с заданными свойствами методом электрического взрыва проводника заключается в выборе начальных условий ЭВП. А именно длины взрываемого проводника и его диаметра, емкости конденсатора и начального напряжения его заряда, давления аргона в объеме установки. В работе [1] предложены эмпирические уравнения расчета базового - критического режима взрыва алюминиевых и железных проводников в атмосфере аргона при давлении от 2 до 6 атм. Следует учитывать, что критический режим ЭВП, при получении нанопорошков, не обеспечивает высокие уровни энергии, вводимые в проводник при взрыве.

Таким образом, основная цель работы – определение оптимальных режимов электрического взрыва Fe проводника в атмосфере аргона для получения нанопорошков заданной дисперсности.

Методика эксперимента

Все эксперименты проводились на установке схема и принцип работы, которой описана в работе [1]. Для осуществления электрического взрыва использовали железный проводник диаметром 0,35 мм, длину взрываемого проводника изменяли от 30 до 120 мм, емкость конденсаторной батареи составляла 2,27 мкФ, напряжение ее заряда изменяли от 16 до 32 кВ. Все эксперименты проводили в атмосфере воздуха нормальных условиях (1 атм, 25 ºС) и в атмосфере аргона при давлении от 2,5 до 6 атм.

Режимы электрического взрыва, удельную энергию, вводимую в проводник при взрыве (e), удельную энергию выделяемую в дуговой стадии разряда ($e_д$), коэффициент передачи энергии от накопителя к проводнику (η), время протекания процесса ($t_{ЭВП}$) и плотность тока (j) определяли по осциллограммам тока. Параметры ЭВП оценивали с использованием обобщенных переменных[2]:

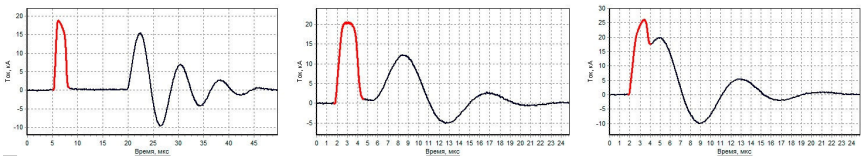
$$\varepsilon = \frac{CU_0^2 \cdot 10^{-18}}{n^2 d^4 Z}, \quad \left[\frac{Дж}{м^4 Ом}\right]; \quad \lambda = \frac{l \cdot 10^{-6}}{n d^2 Z}, \left[\frac{1}{Ом \cdot м}\right]; \quad \nu = \frac{10^3 \cdot \sqrt{LC}}{d}, \left[\frac{с}{м}\right]$$

где C – емкость конденсаторной батареи [Ф]; U_0 – зарядное напряжение [В]; d – диаметр проводника [м]; Z – волновое сопротивление контура [Ом]; l – длина взрываемого проводника [м]; L – индуктивность контура [Гн]; n – число взрываемых проводников.

На основании полученных данных для получения порошков различной дисперсностью были выбраны начальные условия, обеспечивающие различный уровень энергии, вводимой в проводник при взрыве. Свойства полученных порошков исследовали по методу БЭТ на приборе «Сорбтометр-М», а так же с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-2100F.

Результаты и их обсуждения

На рисунке 1 приведены типичные осциллограммы электрического взрыва Fe проводников в воздухе.

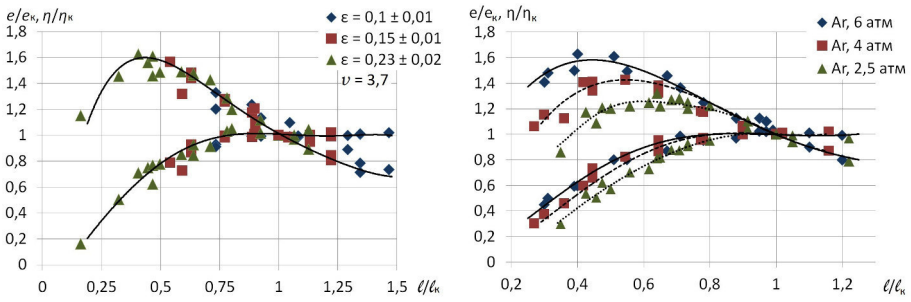


а) *б)* *в)*

Рис. 1. Осциллограммы ЭВП. U_0 = 26 кВ.

а) l = 95 мм, e/e_c = 1,2; б) l = 80 мм, e/e_c = 1,45; в) l = 50 мм, e/e_c = 2

В исследуемом диапазоне критический режим ЭВП (рис. 1. б) обеспечивает уровень энергии, вводимой в проводник при взрыве – 1,45 e/e_c (e_c – энергия сублимации Fe – 55,6 Дж/мм^3), увеличение длины взрываемого проводника приводит к уменьшению уровня энергии вводимой в проводник до 1,2 e/e_c (рис. 1 а), а уменьшение l к росту уровня e/e_c до 2. Общий график зависимости энергии, вводимой в проводник при взрыве, от длины взрываемого проводника для ЭВП в воздухе приведен на рисунке 2.



а) *б)*

Рис. 2. Зависимость e/e_c и η от длины взрываемого проводника. а) ЭВП в воздухе; б) ЭВП в Ar. ε = 0,23 ±0,02 Дж/м^{4}Ом, ── - функции для ЭВП в воздухе при н.у

Из рисунка 2-а следует, что при уменьшении длины взрываемого проводника величина e/e_c увеличивается, однако зависимость имеет максимум. Дальнейшее уменьшение длины взрываемого проводника приводит к существенному снижению величины энергии, вводимой в проводник, и резкому возрастанию энергии, выделяемой в дуговой стадии разряда.

Аналогичные исследования, проведенные в среде Ar при давлении от 2,5 до 6 атм (рис.2 б), показали, что зависимости, описывающие основные параметры ЭВП при $P = 6$ атм, совпадают с аналогичными зависимостями для воздуха при н.у. Уменьшение давления Ar приводит к уменьшению пробивного напряжения газа, и как следствие, к более раннему наступлению момента развития дугового разряда. При этом максимальный уровень вводимой в проводник энергии уменьшается и смещается в сторону больших длин проводника. На основании полученных результатов предложены уравнения, позволяющие рассчитать параметры ЭВП Fe в атмосфере воздуха и аргона, обеспечивающие режимы с максимальным уровнем энергии, вводимой в проводник при взрыве:

для воздуха $\begin{cases} \lambda_{\min} = 0{,}45\lambda_к \\ \left(\dfrac{e}{e_c}\right)_{\max} = 2{,}46\varepsilon^{0{,}12} \end{cases}$, для Ar - $\begin{cases} \lambda_{\min}^{Ar} = 2{,}15P^{-0{,}42}\lambda_{\min}^{возд} \\ \left(\dfrac{e}{e_c}\right)_{\max}^{Ar} = 0{,}58P^{0{,}31}\left(\dfrac{e}{e_c}\right)_{\max}^{возд} \end{cases}$.

Изучение влияния давления аргона на дисперсность получаемых порошков показали, что при увеличении давления Ar с сохранением уровня e/e_c среднеповерхностный диаметр частиц увеличивается (рис 3). Но увеличение давления Ar от 1,5 до 6 атм позволяет повысить максимальный уровень e/e_c, что, в свою очередь, способствует дальнейшему снижению среднеповерхностного диаметра частиц.

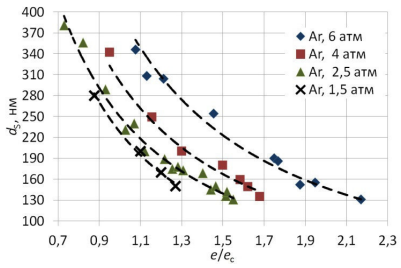


Рис. 3 – Зависимость среднеповерхностного диаметра частиц от удельной энергии, введенной в проводник, при различных давлениях аргона

Выводы

На основании полученных результатов предложены эмпирические уравнения для расчета режимов ЭВП в воздухе и аргоне, обеспечивающие наибольший уровень энергии, вводимой в проводник при взрыве. Определены зависимости среднеповерхностного диаметра частиц от энергии, вводимой в проводник при взрыве, и от давления аргона.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (грант РФФИ-мол-а 16-38-00051).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Яворовский Н.А., Пустовалов, А.В. Выбор параметров электрического взрыва алюминиевых и железных проводников в атмосфере аргона // Изв. вузов. Физика. – 2013 – Т. 56 – №. 7/2. – С. 164-169.
2. Азаркевич Е.И. Применение теории подобия к расчету некоторых характеристик электрического взрыва проводников / // ЖТФ. – 1973. – Т. 43. – № 1. – С. 141

ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИИ НА КОМПОНЕНТЫ ТЕНЗОРА ВНУТРЕННИХ НАПРЯЖЕНИЙ В ЗЕРНАХ ГЦК-ПОЛИКРИСТАЛЛА*

И.А. Гиберт[1], Н.А. Попова[2], Н.А. Конева[2]

Научный руководитель: доцент, к ф.- м. н. С.Ф. Киселева[2]

[1]Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

[2]Томский государственный архитектурно-строительный университет,

Россия, г. Томск, пл. Соляная, 2, 634003

E-mail: kisielieva1946@mail.ru

EFFECT OF DEFORMATION ON COMPONENTS OF INTERNAL STRESS TENSOR IN GRAINS OF FCC-POLYCRISTAL

I.A. Gibert[1], N.A. Popova[2], N.A. Koneva[2]

Scientific supervisor: associate professor, candidate of physics-mathematics sciences S.F. Kiseleva[2]

[1]National Research Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

[2]Tomsk State University of Architecture and Building, Russia, Tomsk, Solyanaya sq.2, 634003

E-mail: kisielieva1946@mail.ru

Abstract. *Study of contributions of internal stress tensor components in deformed of austenitic steel was carried out. The tensor components of internal stresses were determined with using bending extinction contours observing on electron microscope images of the steel.*

Известно, что при деформации в поликристаллах возникают поля внутренних напряжений. Вследствие этого на электронно-микроскопических изображениях деформированного материала появляются изгибные экстинкционные контуры, по параметрам которых можно восстановить характеристики полей. Внутренние напряжения представляют собой тензоры второго ранга. Компоненты тензора – это напряжение изгиба и напряжение кручения кристаллической решетки. Вклады компонент тензора внутренних напряжений изучены недостаточно.

Целью настоящей работы является изучение влияния разного типа изгиба зерен на компоненты тензора внутренних напряжений в деформированной аустенитной стали материале. Определены напряжение изгиба и напряжение кручения кристаллической решетки внутри зерен деформированного поликристалла с использованием методики определения внутренних напряжений для деформированного материала. В зависимости от природы деформации в каждом случае учтены либо составляющие упругой и пластической деформаций либо только пластической деформации. Полученные результаты обсуждаются в сопоставлении с экспериментом.

Определение компонент тензора напряжений в деформированном материале. Используя методику, предложенную авторами, по параметрам изгибных экстинкционных контуров, наблюдаемых

* Работа выполнена в рамках гос. задания Минобрнауки России №3.295.2014/К и №461

на электронно-микроскопических изображениях, напряжения изгиба и кручения кристаллической решетки соответственно определялись по формулам:

$$\sigma_{11} = \mu\sqrt{b\chi_{11}}; \qquad \sigma_{12} = \mu\sqrt{b\chi_{12}}, \tag{1}$$

где μ - модуль упругости, b - вектор Бюргерса, t - толщина фольги, χ_{11}, χ_{12} - компоненты тензора кривизны-кручения кристаллической решетки.

$$\chi_{11,пл\,(12,пл)} = \frac{\Delta\varphi}{\Delta L_{x,пл\,(y,пл)}} \qquad \chi_{11,упр(12,упр)} = \frac{\Delta\varphi}{\Delta L_{x,упр(y,упр)}}, \tag{2}$$

где Δφ – угол разориентировки кристалла на длине ΔL. Изгиб–кручение кристаллической решетки обозначены в формулах (1) и (2) нижним индексом: изгиб – 11, кручение - 12.

Результаты исследований. На электронно-микроскопических изображениях (рис.1-2) структуры

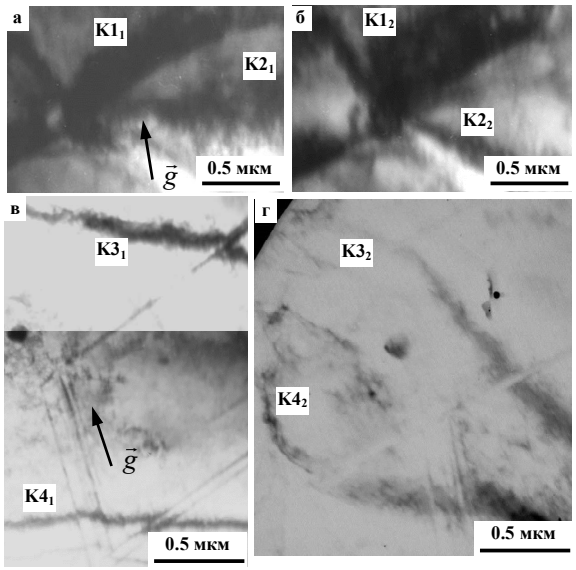


Рис.1. Электронно-микроскопические изображения деформированной (ε = 14 %) растяжением стали при разных углах наклона оси гониометра: а – 1⁰, б - 3⁰, в – 0⁰, г –10,5⁰. Отмечены изгибные экстинкционные контуры: $K1_1$, $K2_1$; $K1_2$, $K2_2$; $K3_1$, $K4_1$; $K3_2$, $K4_2$. Стрелкой показано направление дифракционного вектора $\vec{g}$

деформированной стали присутствуют дислокации, а также наблюдаются изгибные экстинкционные контуры, что свидетельствует о наличии в зерне локальных внутренних напряжений. Были проведены электронно-микроскопические съемки отдельного зерна поликристалла при разных углах наклона гониометра. Эти электронно-микроскопические изображения приведены для разных степеней деформации: для ε = 14 % - на рис.1а-г; для ε = 25 % - на рис.2а-г. Вектор действующего отражения $\vec{g}$ был перпендикулярен оси гониометра. Выбранный участок фольги, на котором проводились исследования, не содержал на пути перемещения контура границ раздела или разориентировки. При наклоне фольги перемещение контуров может происходить по-разному: параллельно самому себе (рис.1а,б и 2а,б) и не параллельно, т.е. контуры либо сближаются, либо удаляются друг от друга (рис.1в,г и 2в,г). В первом случае изгиб зерна является простым, а во втором случае – сложным. Сложный изгиб зерна охватывает два и более типа плоскостей. Определены значения компонент тензора внутренних напряжений: напряжение изгиба и напряжение кручения кристаллической решетки. Проанализированы

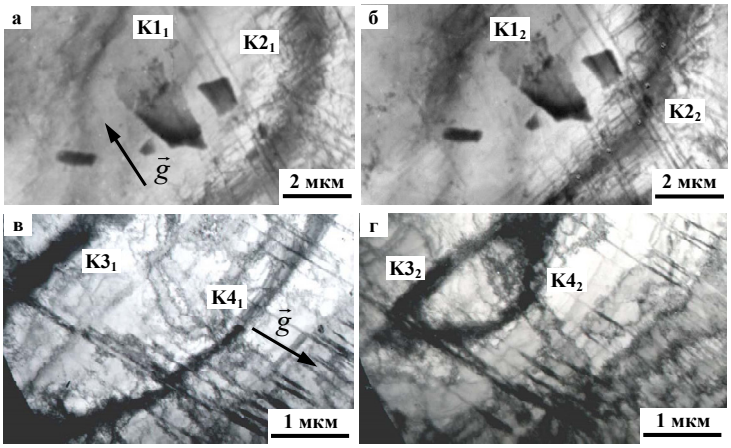


Рис.2. Электронно-микроскопические изображения деформированной (ε = 25 %) растяжением стали при разных углах наклона оси гониометра: а – 8.8⁰, б – 9.2⁰, в – 0⁰, г – 3⁰. Отмечены изгибные экстинкционные контуры K1₁, K2₁; K1₂, K2₂; K3₁, K4₁; K3₂, K4₂. Стрелкой показано направление дифракционного вектора $\vec{g}$

их вклады во внутренние напряжения в зернах с разными типами изгиба при степени деформации ε = 14% (табл.1) и ε = 25 % (табл.2).

Таблица 1

Вклады компонент тензора во внутренние напряжения в зернах с изгибом при ε = 14%

Тип изгиба зерна	Напряжение изгиба σ_{11}, ГПа	Напряжение кручения σ_{12}, ГПа	Внутри зерна $\langle\sigma\rangle$, ГПа
Простой	0,46	1,00	1,11
Сложный	0,85	1,43	1,67

Таблица 2

Вклады компонент тензора во внутренние напряжения в зернах с изгибом при ε = 25%

Тип изгиба зерна	Напряжение изгиба σ_{11}, ГПа	Напряжение кручения σ_{12}, ГПа	Внутри зерна $\langle\sigma\rangle$, ГПа
Простой	0,93	1,16	1,50
Сложный	0,84	1,32	1,57

Напряжение кручения кристаллической решетки σ_{12} в зерне со сложным изгибом больше, чем в зерне с простым изгибом. Причем это наблюдается и при степени деформации ε = 14% (табл.1), и при ε = 25 % (табл.2). В то время как напряжение изгиба σ_{11} ведет себя по-разному: σ_{11} при ε = 14% имеет большее значение в зерне со сложным изгибом, а при ε = 25 % наоборот в зерне с простым изгибом. Таким образом, для напряжения кручения кристаллической решетки наблюдается некоторая закономерность, а именно: значение σ_{12} всегда больше в зерне со сложным изгибом. Можно предположить, что именно увеличение компоненты кручения характеризует сложный изгиб зерна.

Заключение

При деформации поликристаллической аустенитной стали в ней возникают зерна с простым и сложным изгибами. Проанализированы компоненты тензора внутренних напряжений. Выяснено, что при увеличении степени деформации вклады напряжений изгиба и кручения кристаллической решетки ведут себя неодинаково. Установлено, что при одной и той же степени деформации значение напряжения кручения кристаллической решетки σ_{12} в зернах со сложным изгибом всегда больше, чем в зернах с простым изгибом. Можно полагать, что увеличение σ_{12} характерно для зерен со сложным изгибом.

СРЕДНИЙ РАЗМЕР ЗЕРЕН В СПЛАВЕ FE-MN-C

Т.В. Дement, Н.А. Попова
Научный руководитель: д.ф-м.н. И.А. Курзина
Томский Государственный Архитектурно-Строительный Университет,
Россия, г.Томск, пл. Соляная, 634003
E-mail: tarasevi416@mail.ru

THE AVERAGE GRAIN SIZE OF ALLOY FE-MN-C

T.V. Dement, N.A. Popova
Scientific Supervisor: Doctor of Physico-Mathematical Sciences I.A. Kurzina
Tomsk State University of Architecture and Construction, Russia, Tomsk, Solianaia sq., 634003
E-mail: tarasevi416@mail.ru

Abstract. *The influence of Mn content on the average grain size of the Fe-Mn-C alloys with different carbon concentrations (1. C ~ 1 wt.%, 2. ~ 0.4 wt.%) without the addition of alloying elements and with alloying elements Cr and V has been studied.*

Известно, что в зависимости от содержания C и Mn в сплавах Fe – Mn – C уже после закалки (в исходном состоянии) наряду с γ-фазой (аустенитом) могут присутствовать мартенситные фазы (α- или ε-мартенсит или обе фазы одновременно). Детальное изучение структуры стали в исходном состоянии является важной задачей. Наряду с фазовым составом особое значение в характеристике материала приобретает размер зерна. В настоящей работе изучено влияние содержания C и Mn, как основных легирующих элементов, так и Cr и V, как дополнительных легирующих элементов, на средний размер зерна с помощью оптической микроскопии. Во всех исследованных в работе сплавах после закалки наблюдается обычная полиэдрическая зеренная структура. Примеры зеренной структуры представлены на рис.1. Как видно из представленных на рис.1 микрофотографий, во всех сплавах присутствуют двойники отжига. Так как по размеру они соответствуют мелким зернам, то их можно рассматривать как самостоятельные вторичные зерна. Поскольку для проблем, решаемых в работе, наличие двойников отжига не столь существенно, они рассматриваются как самостоятельные зерна.

Средние размеры зерен представлены в табл.1. Отметим, что средний размер зерна является важной характеристикой, поскольку от него существенно зависят механические свойства материалов и количественные параметры тонкой структуры в условиях фазовых превращений и пластической деформации. В исследованных в работе материалах средние размеры зерен лежат в интервале 20-45 мкм. Для обычных материалов это достаточно удачный размер зерна, поскольку, во-первых, нет эффекта крупнозернистости и разнозернистости и, во-вторых, зеренная структура при таких размерах может быть отнесена в исходном состоянии к квазиравновесной. Сильно неравновесные границы зерен могут возникнуть в процессе деформации.

Если более детально проанализировать экспериментальные данные, то в конкретных зернах различных размеров в пределах функции распределения их по размерам количественные параметры также отличаются. Причем это относится как к ГЦК [1], так и к ОЦК сплавам и сталям [2].

Таблица 1

Средний размер зерен в закаленных сплавах Fe-Mn-C

Сплав		Средний размер зерен (мкм)	Дисперсия (мкм)	Сплав		Средний размер зерен (мкм)	Дисперсия (мкм)
C, вес.%	Mn, вес.%			C, вес.%	Mn, вес.%		
Нелегированные сплавы				Легированные сплавы			
~1.0	6.9	37	11	~1.0	7.3	44	13
	12.0	34	9		12.5	30	14
	18.2	33	11		15.6	22	14
~0.4	6.2	34	9	~0.4	9.5	34	8
	12.2	41	15		14.2	27	9
	16.6	25	7		17.2	39	12

Как правило, с уменьшением размера конкретного зерна растет скалярная плотность дислокаций. Функция распределения зерен по размерам является важной характеристикой, поскольку фазовые превращения и процессы пластической деформации протекают по-разному в крупных и мелких зернах. В частности, пластическая деформация нередко начинается в самых крупных зернах, и они дают наибольший вклад в формоизменение образца. Для квазиравновесной зеренной структуры характерна одномодальная функция распределения. Примеры функций распределения зерен по размерам для исследованных сплавов приведены также на рис.1-4. Видно, что одномодальная функция распределения имеет место для всех исследованных в работе сплавов. Максимум функции распределения, как правило, находится вблизи среднего значения. Обратим внимание на дисперсию размера зерен. Она, как правило, значительно меньше средних размеров зерен. Это еще раз свидетельствует о квазиравновесном характере функции распределения зерен по размерам.

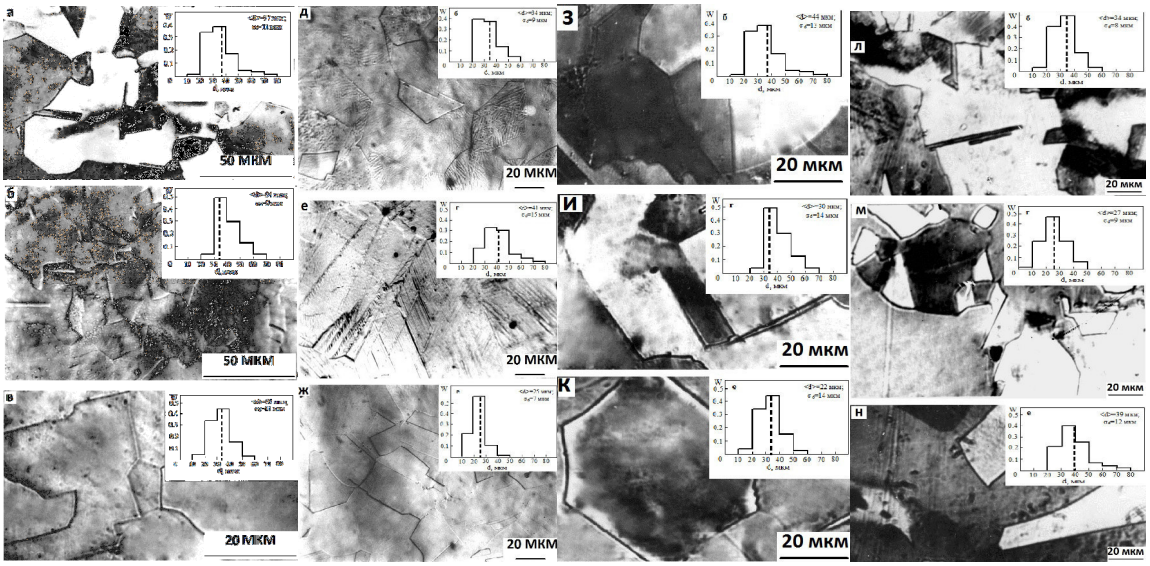


Рис.1. Изображения зеренной структуры и гистограммы распределения зерен по размерам для сплавов Fe-Mn-C при различном содержании Mn и C – а, б, в, д, е, ж; и для сплавов Fe-Mn-C при различном содержании Mn и C легированных Cr и V – з, и, к, л, м, н.

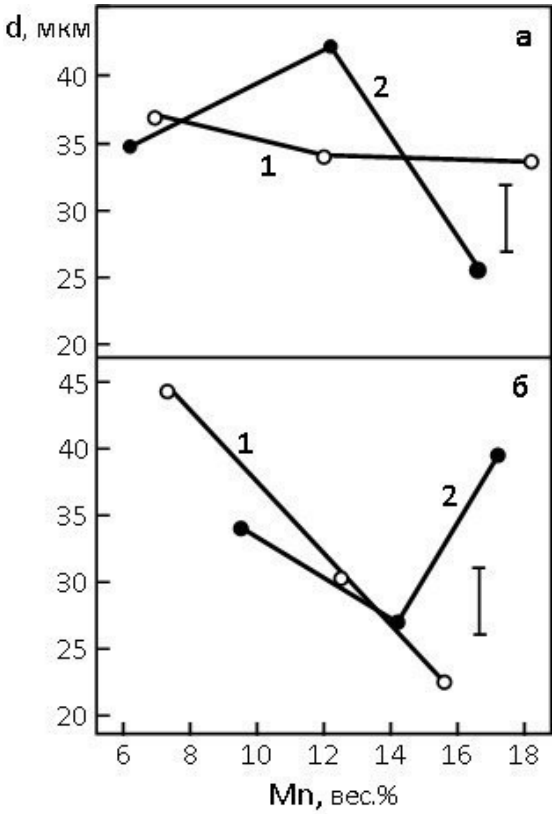


Рис.2. Влияние содержания Mn на средний размер зерен в закаленных сплавах при разной концентрации углерода (1 - ~1 вес.% C; 2 - ~0.4 вес.% C): а – сплавы Fe-Mn-C; б – сплавы Fe-Mn-C, содержащие легирующие элементы Cr и V

На рис.2 представлена зависимость среднего размера зерна от содержания в сплаве Mn при разной концентрации углерода. Видно, что в сплавах первой группы (~1вес.% C) размер зерна уменьшается с повышением концентрации Mn. (рис.2, кр.1). Легирование сплава элементами Cr и V приводит к более сильному уменьшению размера зерен (рис.2б, кр.1). В сплавах второй группы (~0.4 вес.% C) такой закономерности не наблюдается (рис.2а, кр.2). Легирование элементами Cr и V не изменяет зависимости (рис.2б, кр.2). По-видимому, это связано с наличием α- и ε-мартенсита в этих сплавах.

Известно, что энергия дефектов упаковки сильно влияет на зеренную структуру ГЦК сплава [3]. Введение в сплав такого элемента внедрения, как углерод, приводит к сложному изменению величины энергии дефектов упаковки. Ранее было установлено, что в сплавах Fe-Mn-C (при содержании 12-14 вес.% Mn) энергия дефектов упаковки уменьшается при увеличении концентрации углерода в интервале 0-0.4 вес.%, а при дальнейшем увеличении в интервале 0.4-1.2 вес.% – уменьшается [4]. Увеличение концентрации Mn от 0 до ~20 вес.% при содержании углерода ~0.1 вес.% энергия дефектов упаковки уменьшается, а при дальнейшем увеличении Mn – возрастает [4]. Связывалось это с изменением фазового состава матрицы, т.е. с образованием α- и ε-мартенсита.

Таким образом, изменение зеренной структуры при введении легирующих элементов, а также при изменении концентрации Mn в сплаве может свидетельствовать об изменении энергии дефектов упаковки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жуковский С.П., Конева Н.А., Кобытев В.С. и др. Влияние размера зерен на деформационное упрочнение упорядочивающегося сплава Ni_3Fe // Изв. вузов. Физика – 1981. - №2. – С.92-112.
2. Иванов Ю.Ф., Козлов Э.В. Исследование влияния параметров аустенизации на морфологию мартенситной фазы стали 38ХН3МФА // ФММ. - 1991. - №11. - С.202-205.
3. Коновалова Е.В., Перевалова О.Б., Конева Н.А., Козлов Э.В. Влияние энергии дефекта упаковки на зеренную структуру сплавов Cu-Al. Часть I // Труды III Международного семинара «Современные проблемы прочности». Старая Русса, сентябрь 20-24, 1999. – Новгород: Изд-во «Великий Новгород», 1999. – Т.2. – С.242-251.
4. Богачев И.Н., Литвинов В.С., Минц Р.И. Особенности пластической деформации марганцевого и никелевого аустенитных сплавов // ФММ. – 1963. – Т.16, №4. – С.598-602.

ТЕРМОУДАРНЫЕ НАГРУЖЕНИЯ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ $ZRO_2(Y_2O_3)$

Е.А. Деркач[1, 2], С.П. Буякова[1,2,3]

Научный руководитель: профессор, д.т.н. С.П. Буякова

[1] Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

[2] ФГБУН Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,

Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634055

[3] Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: eadtomsk@yandex.ru

THERMAL SHOCK STRAINS ON ZIRCONIA-YTTRIA CERAMICS

E.A. Derkach[1, 2], S.P.Buyakova[1,2,3]

Scientific Supervisor: Prof., Dr. S.P.Buyakova

[1]National research Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

[2]Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch Russian Academy of Sciences,

Russia, Tomsk Academicheskii pr., 2/4

[3]National research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: eadtomsk@yandex.ru

Abstract. *The influence of thermal shock strains on the phase composition and structure of the $ZrO_2(Y_2O_3)$ ceramics was studied. It is shown that thermal shock strains lead to the formation of block fragmentary structure in yttria-stabilized zirconia ceramics. Zirconia dioxide is keep the tetragonal modification and doesn't change the size of region coherent X-ray scattering, despite the fragmentation of the structure.*

Термоударные воздействия являются крайне жёстким условием эксплуатации для всех классов материалов. Однако устойчивость к термическому удару не является имманентным свойством материала и в значительной мере зависит от его структуры и состава. Одним из путей увеличения устойчивости материалов к такого рода термическим воздействиям представляется создание в них диссипативных структур, способных поглощать энергию термического удара. В этой связи интерес вызывает керамика на основе диоксида циркония, отличительной особенностью которой является способность к трансформационному упрочнению вследствие мартенситного превращения ZrO_2. Диоксид циркония характеризуется крайне низкой теплопроводностью в сочетании с высокой температурой плавления, что делает его весьма привлекательным в качестве теплоизоляционного материала для высокотемпературной техники. Несмотря на то, что исследования термостойкости циркониевой керамики, в том числе и к термоударным воздействиям начаты давно [1 – 5], на сегодняшний день нет однозначного ответа о влиянии термического удара на микроструктуру материала, которая формирует макроструктурный отклик.

Изложенное выше определило цель данной работы – изучение влияний термоударных нагружений на фазовый состав и структуру керамики на основе $ZrO_2(Y_2O_3)$.

Материал и методики исследований

В качестве материалов исследования использовались образцы керамики на основе диоксида циркония частично стабилизированного оксидом иттрия $ZrO_2(Y_2O_3)$. Образцы имели форму цилиндра, $\varnothing \approx 8$ мм и $h \approx 3{,}3$ мм. Термоударные нагружения осуществлялись охлаждением керамики в воду от температуры 1000°С. Анализ структуры керамики осуществлялся на полированной поверхности образцов. Исследования фазового состава и размеров областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей осуществлялись по рентгеновским дифрактограммам в интервале углов дифракции 25 – 45°, полученным при фильтрованном CuKα излучении. По уширению рентгеновских рефлексов проводился расчет размеров областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей (ОКР) по формуле:

$$D = \frac{\lambda_p}{\Delta B \cdot \cos(\theta)},$$

где λ_p – длина волны рентгеновского излучения, ΔB – ширина рентгеновского рефлекса на половине высоты, θ – угол дифракции рентгеновского излучения.

Результаты и обсуждение

На рисунке 1 приведены снимки структуры керамики в исходном состоянии и после термоударных

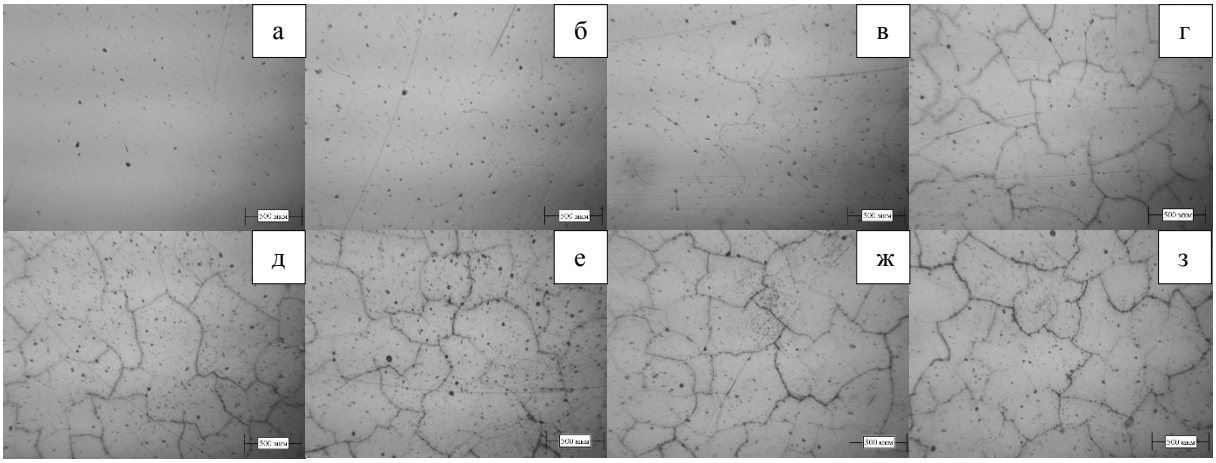


Рис. 1. Снимки микроструктуры керамических образцов а) до и после б) 1, в) 2, г) 3, д) 4, е) 5, ж) 6 и з) 7 цикла термонагружения

нагружений.На снимках хорошо прослеживается динамика изменения структуры керамики при термоударных нагружениях, формируется фрагментарная блочная структура. Формирование блоков происходит уже при первом термонагружении, при третьем термоударе блочная структура приобретает чёткие очертания. С увеличением числа циклов термоударных нагружений в более крупных блоках формируется субструктура, что приводит к уменьшению среднего размера блоков от 640 до 490 мкм. Однако, несмотря на фрагментацию структуры керамики, образцы сохранили свою целостность.

На рисунке 2 представлены рентгеновские дифрактограммы для керамики в исходном состоянии до термоударных нагружений и после трёх и шести термоударов.

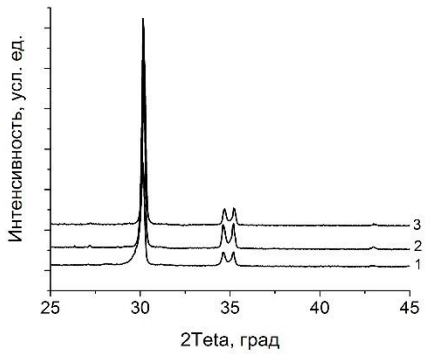


Рис. 2. Фрагменты рентгенограмм керамических образцов в интервале углов дифракции 25 – 45°: 1) до, 2) после 3 и 3) после 6 циклов термонагружений

На всех дифрактограммах присутствуют рентгеновские рефлексы только тетрагональной модификации *t*-ZrO_2. Несмотря на формирование блочной структуры в керамике диоксид циркония сохраняется в тетрагональной модификации. В опубликованных ранее работах [4, 5] показано, что при термоударных нагружениях керамики состава ZrO_2(MgO) происходит интенсивное сокращение доли тетрагональной модификации ZrO_2 в результате распада твёрдого раствора с выходом катионов Mg^{+2} из решётки диоксида циркония. Так уже после трёх термоудрных нагружений фазовый состав керамики ZrO_2(MgO) был представлен только моноклинной модификацией диоксида циркония. В отличие от циркониевой керамики состава ZrO_2(MgO), керамика из диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, в процессе термоударных нагружений сохраняется в тетрагональной модификации.

Расчёт размеров областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей по уширению рентгеновских рефлексов показал, что термоударные нагружения не оказывают влияния на размер ОКР в исследуемой керамике. В керамике состава ZrO_2(MgO), напротив, термоударные нагружения приводили к уменьшению размеров ОКР [5].

Заключение. Исследования показали, что термоударные нагружения приводят к формированию фрагментарной блочной структуры в керамике $ZrO_2(Y_2O_3)$. Однако, несмотря на фрагментацию структуры, диоксид циркония сохраняется в тетрагональной модификации, не изменяется и размер областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (RFMEFI60714X0056).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Venkata R., David J., Green., John R. // J. Am. Ceram. Soc. – 1999. V. 3. – P. 649–656.
2. Иванов Д.А, Балабанов А.С., Фомина Г.А. и др. // Огнеупоры и техническая керамика. – 1989. №3. – С. 5–10.
3. Прохоров И.Ю. // Огнеупоры и техническая керамика. – 2002. № 5. – С. 36–47.
4. Промахов В.В., Буякова С.П., Кульков С.Н. Структурные и фазовые превращения в керамике на основе ZrO2 при термических воздействиях // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2011. – Т.8, №4. – С. 11–16.
5. Promakhov V., Buyakova S., Illavszky V., Kulkov S., Gomze L. Thermal expansion of oxide systems on the basis of ZrO2 // Journal of Silicate Based and Composite Materials. – 2014. – № 3. – P. 81-83.

ПОЛУЧЕНИЕ ТИТАНОВОГО ПОРОШКА ДЛЯ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ПОСРЕДСТВОМ ГИДРИРОВАНИЯ

Д. Т. Завазиева

Научный руководитель: ассистент кафедры общей физики М. С. Сыртанов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: zavazievadarina@mail.ru

OBTAINING OF THE TITANIUM POWDER FOR ADDITIVE TECHNOLOGIES BY HYDROGENATION

D. T. Zavazieva

Scientific Supervisor: teaching assistant of General Physics department M. S. Syrtanov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: zavazievadarina@mail.ru

Abstract. *In this paper was presented the method for obtaining of titanium powder, which is used in additive technologies widely. The proposed method consists in the hydrogen embrittlement of the metal and its subsequent grinding. The described method characterized by economy, technological simplicity and security.*

Сегодня все большее число предприятий в различных отраслях промышленности обращаются к аддитивным технологиям [1]. Наиболее перспективно применение металлических материалов, в том числе порошков на основе сплавов титана. Существующие методы получения металлопорошков на фоне своих достоинств обладают рядом недостатков [2]. В этой связи исследовательские работы в области порошковой металлургии набирают актуальность. В данной работе предложен метод получения титанового порошка посредством гидрирования.

Приборы, материалы, методы исследования. Для исследования были подготовлены плоские образцы технически чистого титана ВТ1-0. Образцы подверглись механической шлифовке для удаления поверхностных загрязнений и нанесению никелевого покрытия для достижения высокой скорости сорбции водорода [3]. Нанесение никелевых покрытий осуществлялось методом магнетронного распыления на вакуумной установке «Радуга-спектр» в течение 10 минут.

Гидрирование образцов производилось из газовой среды на установке Gas Reaction Controller LP в различных режимах, представленных в таблице 1.

Таблица 1

Параметры гидрирования образцов технически чистого титана ВТ1-0

Серия образцов	Температура, ˚С	Давление, атм.	Концентрация, масс. %
Серия из 3 образцов	600	6	3,08
Серия из 2 образцов	550	2	3,80
1 образец	600	2	3,14
1 образец	500	2	1,93

Охрупченный металл был подвергнут размолу в шаровой мельнице планетарного типа. Рентгеноструктурный анализ полученного таким образом порошкообразного материала был

осуществлен на дифрактометре Shimadzu XRD-7000S. Для оценки размера фракций порошка была проведена растровая электронная микроскопия. Концентрация водорода в порошке измерялась на анализаторе RHEN602 фирмы LECO.

Дегидрирование производилось путем ступенчатого отжига порошка, параметры которого приведены в таблице 2.

Таблица 2

Этапы и параметры дегидрирования порошка титана

Цикл	Температура, ˚С	Скорость нагрева, ˚С/мин.	Время нагрева, мин.
1	470	6	60
2	570	6	50
3	670	6	120

После каждого цикла дегидрирования проводились РСА, измерение концентрации водорода и растровая электронная микроскопия.

Результаты и их обсуждение. На рисунках 1а, 1б и 1в представлены результаты растровой электронной микроскопии, которые показали разброс в значениях размера фракций от 1 до 100 мкм. Встречаются единичные крупные агломераты размером более 100 мкм. После отжига размер фракций сохраняется, наблюдается склонность мелких частиц к коагуляции.

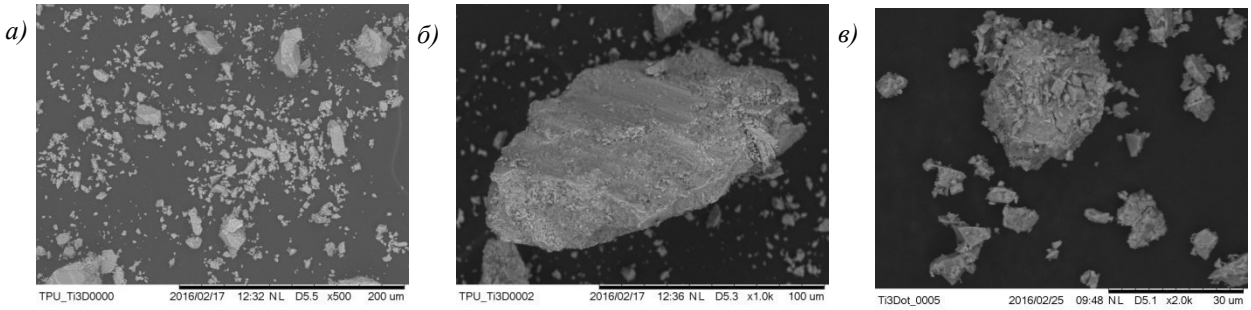


Рис. 1. Результаты растровой электронной микроскопии (а и б после размола, в после второй ступени отжига)

На рисунке 2 представлены результаты рентгеноструктурного анализа на каждом из этапов получения порошка. РСА показывает, что в гидрированном материале наблюдаются две кубические фазы гидрида титана. После проведения первого цикла дегидрирования на дифрактограмме в количестве 11 объем. % появляется фаза металлического титана. После проведения второго цикла количество металлической фазы увеличивается до 66 объем. %, что свидетельствует об интенсивном выходе водорода с увеличением температуры отжига. В таблице 3 представлены результаты анализа концентрации водорода на каждом этапе работы.

Таблица 3

Результаты измерения концентрации водорода на анализаторе RHEN 602

Состояние порошка на момент анализа	Концентрация, масс. %
Размол в мельнице	3,2788
Первый цикл дегидрирования	2,1365
Второй цикл дегидрирования	1,3302
Третий цикл дегидрирования	0,0371

Из таблицы видно, что ступенчатая схема отжига позволяет постепенно удалять водород из исследуемого материала.

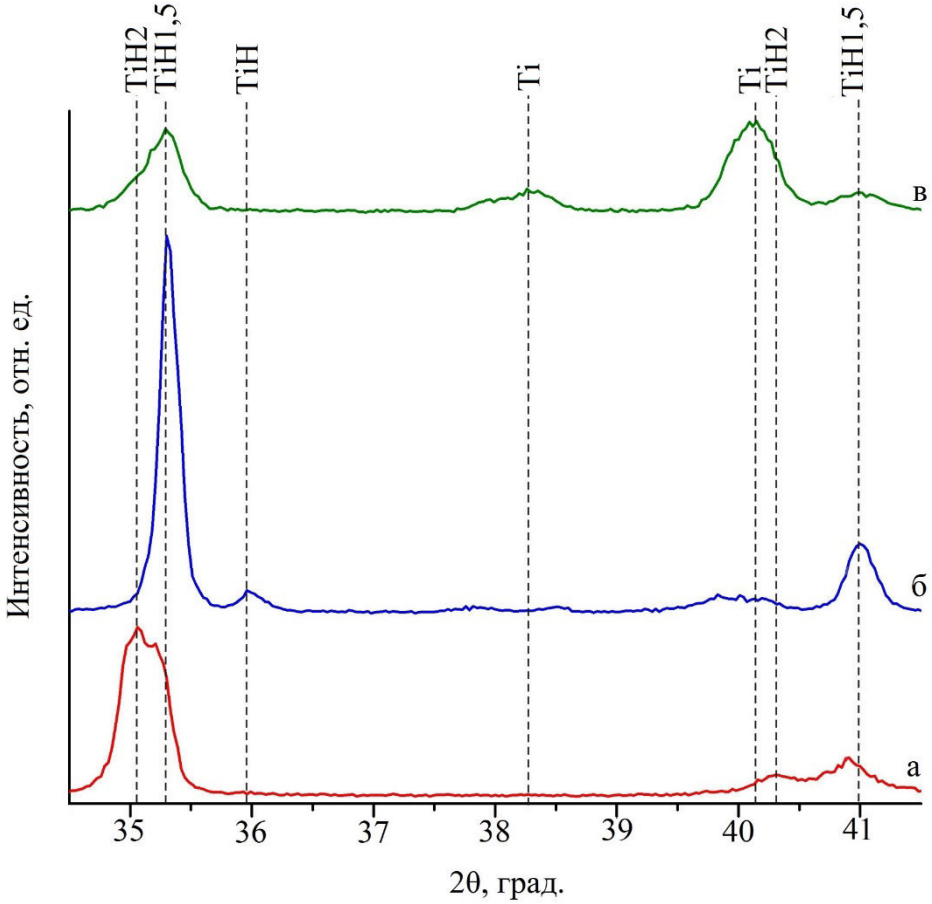


Рис. 2. Результаты рентгеноструктурного анализа. (а - исходный порошок, б - после первой ступени отжига, в - после второй ступени отжига)

Выводы. В результате проделанной работы разработана методика получения титанового порошка в результате гидрирования. Предложенные параметры гидрирования позволяют получать порошок дисперсностью микронного порядка. Проведение ступенчатого отжига позволяет постепенно удалять водород из металлического порошка. Для целей аддитивных технологий требуется материал с частицами правильной сферической формы и дисперсностью от 20 до 120 мкм. Проблемы сфероидизации и выделения необходимого диапазона фракций требуют дальнейших исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Berman B. 3-D printing: The new industrial revolution //Business horizons. – 2012. – Т. 55. – №. 2. – С. 155-162.
2. Довбыш В. М., Забеднов П. В., Зленко М. А. Аддитивные технологии и изделия из металла //Библиотечка литейщика. – 2014. – №. 9. – С. 14-71.
3. Bibienne T. et al. Synthesis, characterization and hydrogen sorption properties of a Body Centered Cubic 42Ti–21V–37Cr alloy doped with Zr 7 Ni 10 //Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – Т. 620. – С. 101-108.

ИССЛЕДОВАНИЕ 3-Д СКЭФФОЛДОВ НА ОСНОВЕ ПГБ-ГВ ПОЛИМЕРА С ЧАСТИЦАМИ Si-ГА

А. С. Звягин, С.Н. Городжа, Д.С. Сыромотина
Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. Р. А. Сурменев
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: asz31@tpu.ru

ANALYSIS OF 3-D SCAFFOLDS BASED ON PHBV POLYMER WITH THE Si-HA PARTICLES

A. S. Zviagin S. N. Gorodzha, D.S. Syromotina
Scientific Supervisor: Associate Professor, Ph.D. R.A. Surmenev
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: asz31@tpu.ru

***Abstract**. In this study, we present the results of investigation of the 3-D scaffolds with different structures, which were fabricated using pure polymer poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) (PHBV) and polymer compositions with the addition of silicon-containing hydroxyapatite (Si-HA) particles. Cross-linked and well-aligned scaffolds were formed via electrospinning process and were investigated by scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray spectroscopy, X-ray diffraction.*

С давних пор и по настоящее время в костной имплантологии используются в основном имплантаты из металлов, но не один металл не может обеспечить весь ряд предъявляемых к имплантату характеристик, таких как: прочность, жесткость, модуль упругости, гидрофильность, биосовместимость, биодеградируемость, биоактивность и другие. Поэтому восстановление костных дефектов все еще является актуальной задачей. В последнее время широкое применение в медицине получили полимеры. Для костной имплантологии наибольший интерес представляют биодеградируемые полимеры, которые постепенно растворяются в организме, заменяясь новой костной тканью. Для воспроизведения объемной костной структуры изготавливаются полимерные трехмерные (3-Д) скэффолды. Одним из активно развивающихся методов получения скэффолдов является метод электроформования, так как он относительно прост в эксплуатации и позволяет варьировать различные параметры при получении конечных характеристик получаемого продукта. Высокая пористость скэффолдов способствует клеточной адгезии, пролиферации и миграции. Эти свойства являются крайне важными в тканевой инженерии [1]. Добавление частиц гидроксиапатита позволяет ускорить рост новой кости, так как частицы служат центрами агломерации костных клеток [2].

Цель данной работы заключается в исследовании структуры и состава полимерных 3-Д скэффолдов с добавлением частиц кремнийсодержащего гидроксиапатита (Si-ГА), сформированных методом электроформования.

Для изготовления скэффолдов использовался как чистый полимер типа полигидроксибутират-гидроксивалерат (ПГБ-ГВ), так и с добавлением частиц кремнийсодержащего гидроксиапатита.

Добавление частиц Si-ГА обусловлено тем, что Si-ГА обладает высокой скоростью резорбции, содержит большое количество активных групп, к которым прикрепляются остеогенные клетки, что позволяет увеличить скорость восстановления костной ткани [3]. Добавление частиц проводилось путем механического смешивания раствора полимера и порошка Si-ГА.

3-Д скэффолды были приготовлены методом электроформования, который заключается в создании полимерных скэффолдов путем вытягивания и затвердевания струи раствора полимера под действием электростатических сил с последующим осаждением образовавшихся волокон на электрод. В данной работе были получены 3-Д скэффолды двух различных структур: перекрестно-направленной и выровненной, путем изменения скорости вращения цилиндрического осадительного электрода.

В целях изучения структуры и химического состава полученных образцов была проведена сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия и рентгеноструктурный анализ. Результаты СЭМ представлены на рисунке 1.

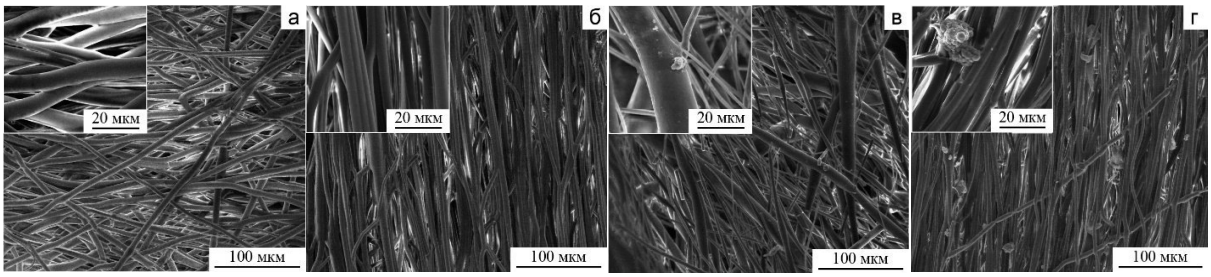


Рис. 1. СЭМ изображения 3-Д скэффолдов: а) перекрестно-направленные ПГБ-ГВ, б) выровненные ПГБ-ГВ, в) перекрестно-направленные ПГБ-ГВ/Si-ГА, г) выровненные ПГБ-ГВ/Si-ГА

Результаты показали, что волокна скэффолдов, сформированных из чистого полимера ПГБ-ГВ, имеют однородную структуру с диаметром волокон 7±1 мкм для перекрестно-направленных скэффолдов и 6±4 мкм для выровненных. Уменьшение диаметра волокон у выровненных скэффолдов наблюдается из-за увеличения скорости вращения осадительного электрода в процессе формирования. При добавлении частиц Si-ГА среднее значение диаметра волокон увеличивается до 7 мкм для перекрестной структуры, при этом у некоторых волокон диаметр возрастает до 22 мкм, за счет встраивания Si-ГА в волокна. На рисунке 1в и 1г отчетливо видны агломерации частиц диаметром в диапазоне ~1-15 мкм.

Рентгеноструктурный анализ проводился на дифрактометре типа XRD-7000. При съемке использовалось излучение CuKα (λ=0,154 нм), сканирование происходило в диапазоне углов от 10°до 60° со скоростью сканирования 2°/мин с величиной шага 0,03° при ускоряющем напряжении 40 кВ и величине тока 30 мА.

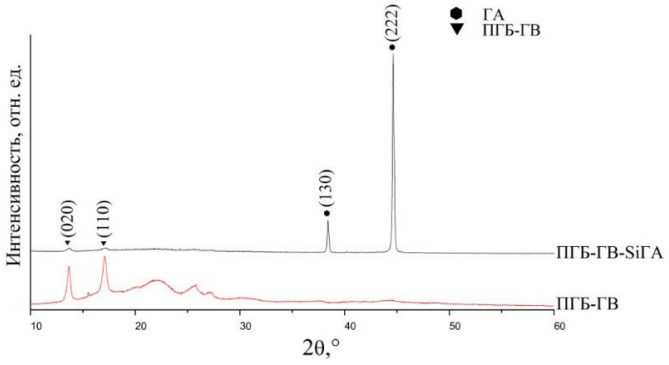


Рис. 2. Рентгенограмма образцов ПГБ-ГВ с частицами Si-ГА и без частиц

На рентгенограмме присутствуют основные рефлексы, характерные для ПГБ-ГВ полимера при 2θ = 13,4° и 16,8°, соответствующим плоскостям (020) и (110) [4]. Характерные пики при 2θ = 39,8° (130) и 46° (222), соответствующие ГА присутствуют на образцах, содержащих частицы Si-ГА [5]. Наличие узких пиков ГА говорит о поликристаллической структуре исследуемого вещества.

Результаты рентгенограммы не позволили определить наличие кремния в образцах. Для выявления присутствия кремния в составе полимерных образцов использовался метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, результаты которого показали не только наличие элементов, входящих в состав полимера (C, O), но и элементов, которые присутствуют в Si-ГА.

Таблица 1

Элементный состав образцов

Химический элемент, ат %	C	O	Si	P	Au	Ca	Всего
ПГБ-ГВ с Si-ГА	88,05	6,44	0,35	0,34	1,85	2,98	100
ПГБ-ГВ	86,40	12,36	-	-	1,24	-	100

Наличие золота в скэффолдах, объясняется формированием тонкой проводящей пленки для получения более качественных снимков на СЭМ.

Таким образом, были исследованы строение и состав 3-Д скэффолдов с частицами Si-ГА методом электроформования. Проведенные исследования позволили определить то, что добавление частиц Si-ГА к раствору ПГБ-ГВ полимера приводит к формированию полимерных скэффолдов с содержанием частиц Si-ГА размерами ~1-15 мкм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ki C., Park S., Kim H., Jung H., Woo K., Lee J., Park Y. Development of 3-D nanofibrous fibroin scaffold with high porosity by electrospinning: implications for bone regeneration // Biotechnology Letters. – 2008. – V. 30. – №3. – P. 405-410
2. Wutticharoenmongko P., Pavasant P., Supaphol P. Osteoblastic phenotype expression of MC3T3-E1 cultured on electrospun polycaprolactone fiber mats filled with hydroxyapatite nanoparticles // Biomacromolecules. – 2007. – P. 2602-2610.
3. Шульгина М. В., Свентская Н. В., Сивков С. П., Лукина Ю. С. Гидроксиапатитовые цементы на основе кремний-структурированного α-трехкальциевого фосфата // Успехи в химии и химической технологии. – 2014. – Т. 28. – № 8. – С. 106–109.
4. Ten E., Jiang L., Wolcott M. Crystallization kinetics of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/cellulose nanowhiskers composites // Carbohydrate Polymers. – 2012. – V. 8. – №1. – P. 541-550.
5. Gao S., Sun R., Wei Z., Zhao H., Li H., Hu F. Size-dependent defluoridation properties of synthetic hydroxyapatite // Journal of Fluorine Chemistry. – 2009. – V. 130. – №6. – P. 550-556.

ПЛАЗМЕННОЕ ПОЛУЧЕНИЕ СМЕСЕВЫХ ОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ УРАН-ТОРИЕВОГО ТОПЛИВА

В.В. Зубов, С.В. Перминов, С.С. Кадочников
Научный руководитель: доцент, к.ф-.м.н. А.Г. Каренгин
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: kaberne1812@yandex.ru

EFFICIENCY'S ESTIMATION OF PLASMA UTILIZATION OF INFLAMMABLE WASTES IN CLOSED NUCLEAR FUEL CYCLE

V.V. Zubov, S.V. Perminov, S.S. Kadochnikov
Scientific Supervisor: Associate Prof., PhD A.G. Karengin
National Research Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: kaberne1812@yandex.ru

Abstract. *Article shows results on research of obtaining uranium and thorium oxides in air plasma from burning water-organic compositions based on nitric solutions and ethanol (acetone). Authors estimated formulations of burning compositions and process modes that provide direct and energy-efficient obtaining oxide compositions "UO_2–ThO_2". Findings could be used to create plasma technology of obtaining homogenous uranium and thorium oxide compounds for thorium fuel fabrication.*

Значительную часть ядерной энергетики в двадцать первом веке будут составлять электростанции с реакторами на тепловых нейтронах, которые необходимо обеспечить недорогим топливом на весь период эксплуатации. С учетом ограниченности ресурса U-235 использование Th-232 в составе ядерного топлива таких реакторов открывает новые перспективы.

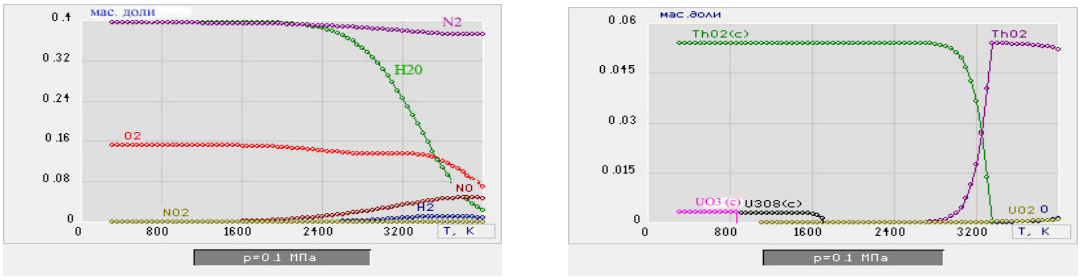
Применяемая технологическая схема получения гранулированного оксидного уран-ториевого топлива методом внешнего гелеобразования (золь-гель процесс) включает целый ряд стадий: приготовление исходного раствора, приготовление рабочего раствора, диспергирование рабочего раствора в раствор аммиака, промывка микросфер раствором аммиака, сушка, прокаливание, восстановление микросфер. К недостаткам золь-гель процесса следует отнести: многостадийность, продолжительность, низкая производительность, большие затраты на химические реагенты.

Плазменная обработка является одностадийным, гибким и наиболее универсальным методом получения из диспергированных водно-солевых растворов металлов как простых, так и сложных оксидов металлов многоцелевого назначения [1]. Основными достоинствами способа является: высокая скорость процесса; большое число каналов воздействия на физико-химические свойства целевых продуктов; возможность синтеза сложных оксидных соединений, а также высокая химическая активность получаемых целевых продуктов. Однако данная технология требует значительных энергозатрат на их обработку (до 4 МВт·ч/т).

Существенное снижение энергозатрат может быть достигнуто при плазменной обработке смесевых нитратных растворов (СНР) в виде оптимальных по составу горючих водно-солеорганических композиций (ВСОК) [2].

На первом этапе определена возможность получения из СНР в воздушной плазме оксидной уран-ториевой композиции «ThO_2–UO_2» в конденсированной фазе. Для расчёта равновесных составов газообразных и конденсированных продуктов плазменной обработки СНР использовалась лицензионная программа TERRA, предназначенная для расчета произвольных гетерогенных систем с химическими и фазовыми превращениями. Она позволяет моделировать предельно равновесные состояния и реализует созданный в Московском государственном техническом университете им. Н.Э.Баумана метод и алгоритм расчетов. Программа сопряжена с обширной базой данных свойств индивидуальных веществ, что делает ее пригодной для исследования произвольных по химическому составу композиций. Расчёты проведены при атмосферном давлении (0,1 МПа), в широком диапазоне температур (300–4000) К и массовых долей воздушного плазменного теплоносителя (0,1–0,9).

На рисунке 1 представлены характерные равновесные составы основных газообразных (а) и конденсированных (б) продуктов плазменной обработки только СНР в воздушной плазме при массовой доле воздушного теплоносителя 73 % и исходном составе СНР (U : Th = 95 % : 5 %).



а) *б)*

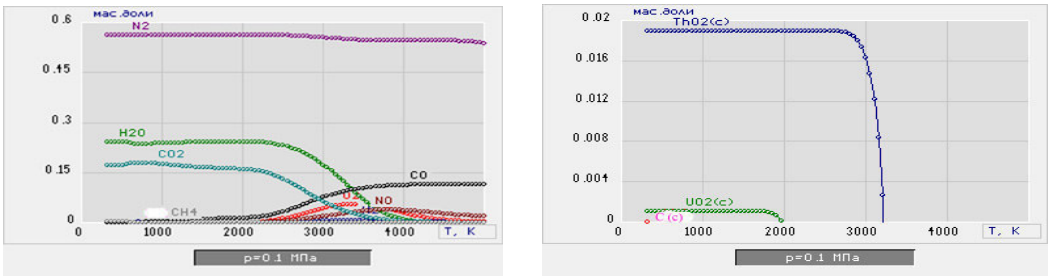
Рис. 1. Равновесный состав газообразных (а) и конденсированных (б) продуктов плазменной обработки СНР: (73 % Воздух : 27 % СНР)

В результате проведенных расчетов установлено, что плазменная обработка только СНР во всем интервале изменения массовых долей воздушного теплоносителя и температурах от 800 до 1600 К приводит к образованию в газовой фазе, в основном, N_2, H_2O и O_2, а в конденсированной фазе – оксидной композиции «U_3O_8–ThO_2» вместо требуемой композиции «UO_2–ThO_2».

На втором этапе определена возможность получения оксидных уран-ториевых композиций требуемого состава при плазменной обработке СНР в воздушной плазме в виде горючих водно-солеорганических композиций.

Проведены расчеты показателей горения различных по составу водно-солеорганических композиций (ВСОК) на основе СНР и этанола, и определен состав горючей композиции, имеющей низшую теплоту сгорания не менее 8,4 МДж/кг [4]: ВСОК: (65% СНР : 35% этанол).

На рисунке 2 представлены характерные равновесные составы основных газообразных (а) и конденсированных (б) продуктов плазменной обработки СНР в воздушной плазме в виде ВСОК при массовой доле воздушного теплоносителя 73 %.



а) *б)*

Рис. 2. Равновесный состав газообразных (а) и конденсированных (б) продуктов плазменной обработки СНР: (73 % Воздух : 27 % ВСОК)

Из анализа равновесных составов следует, что при массовой доле воздушного теплоносителя 73 % и температурах от 800 до 1600 К образуются в газовой фазе, в основном, N_2, CO_2 и H_2O, а в конденсированной фазе – оксидная композиция «UO_2–ThO_2» требуемого состава. В результате проведенных расчетов установлено, что снижение массовой доли воздушного теплоносителя менее 73 % приводит к образованию в конденсированной фазе сажи C(c), а повышение массовой доли воздушного теплоносителя свыше 73 % – к образованию в конденсированной фазе оксидной композиции «U_3O_8–ThO_2» вместо требуемой композиции «UO_2–ThO_2».

С учётом полученных результатов может быть рекомендованы для практической реализации процесса плазменной обработки смесевых нитратных растворов урана и тория в воздушной плазме следующие оптимальные режимы:

- ВСОК (0,19 % $UO_2(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$: 4,23 % $Th(NO_3)_4{\cdot}6H_2O$: 0,05 % HNO_3 : 13,07 % H_2O : 9,45 % C_2H_6O);
- массовое отношение фаз (73 % Воздух : 27 % ВСОК);
- температура (1500 ± 100) К.

Результаты проведенных исследований могут быть использованы при создании энергоэффективной технологии плазменной обработки смесевых нитратных растворов для получения оксидных уран-ториевых композиций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Туманов Ю.Н., Плазменные и высокочастотные процессы получения и обработки материалов в ядерном топливном цикле. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003. – 760 с.
2. Karengin A.G., Karengin A.A., Novoselov I.Yu., Tundeshev N.V. Calculation and Optimization of Plasma Utilization Process of Inflammable Wastes after Spent Nuclear Fuel Recycling, Advanced Materials Research, Volume 1040 (2014) 433-436.
3. Бернадинер, М. Н. Огневая переработка и обезвреживание промышленных отходов / М. Н. Бернадинер, А. П. Шурыгин. – М.: Химия, 1990. – 304 с.

ВЛИЯНИЕ НАПРЯЖЕНИЯ СМЕЩЕНИЯ НА МОРФОЛОГИЮ ПОВЕРХНОСТИ И СТРУКТУРУ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ТОНКИХ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ТИТАНА

Н.М. Иванова, А.А.Пустовалова
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. В.Ф. Пичугин
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: ivanovanina91@mail.ru

INFLUENCE OF BIAS VOLTAGE ON THE SURFACE MORPHOLOGY AND STRUCTURE OF NITROGEN-CONTAINING TITANIUM DIOXIDE THIN FILMS

N.M. Ivanova, A.A. Pustovalova
Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.F. Pichugin
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: ivanovanina91@mail.ru

Abstract. *Nitrogen-TiO_2 thin films have been deposited by the reactive magnetron sputtering by using different O_2/N_2 gas ratios and negative bias voltage. This work reports on the study results of the changes in the surface morphology, structure and phase composition of the thin films depending on deposition modes. SEM analysis showed the reduction of grains with nitrogen introduction. XRD data demonstrated phase transition in the films through the nitrogen incorporation and bias voltage applying.*

Тонкие пленки диоксида титана (TiO_2) нашли широкое применение, благодаря своим отличным физико-химическим и электрическим свойствам, в качестве красителей, солнечных элементов, строительных материалов, фотокатализаторов, косметических средств, самоочищающихся покрытий и биоматериалов [1–3]. В последнее время ряд научных работ сфокусирован на исследовании процессов формирования TiO_2 пленок с использованием различных допантов, таких как Cl^{1-}, N^{3-}, F^{1-} и др., для модернизации их структуры и свойств [2]. Наиболее подходящим методом формирования такого рода пленок является метод реактивного магнетронного распыления, позволяющий изменять параметры процесса нанесения и контролировать физико-химические свойства и структуру пленок [1].

Цель данной работы направлена на изучение влияния параметров напыления, таких как введение азота в газовую смесь и подачи отрицательного напряжения смещения к подложке, на морфологию поверхности и структуру тонких пленок диоксида титана, сформированных методом реактивного магнетронного распыления.

Азотсодержащие тонкие пленки диоксида титана (N-TiO_2) были нанесены на подложки из нержавеющей стали (12Х18Н10Т) с помощью установки «УВН-200МИ», ТПУ, г. Томск. N-TiO_2 пленки были получены при следующих режимах напыления [3]: катод – Ti, рабочее давление – 0,1 Па, мощность – 1 кВт, ток – 3 А, скорость натекания рабочего газа – 5 мл/мин, напряжение смещения $U_{см}$ от 0 до -100 В. В качестве плазмообразующего и реактивного газов использовалась смесь кислорода и азота в

различных соотношениях: $p(O_2)/p(N_2)$ = 1/1, $p(O_2)/p(N_2)$ = 1/3. Время осаждения составляло 90 минут для всех режимов напыления.

Влияние параметров процесса напыления на морфологию поверхности N-TiO_2 пленок исследовалось на сканирующем электронном микроскопе Philips XL30 ESEM FEG в Техническом университете Дрездена. Метод рентгеновской дифракции применялся для изучения структурных изменений и фазовых переходов в N-TiO_2 тонких пленках с использованием дифрактометра XRD-7000, Shimadzu, угол скольжения дифрагированного луча 1°. Шесть групп образцов, используемые для исследования, представлены в Таблице 1.

Таблица 1

Группы исследуемых образцов и режимы процесса напыления N-TiO_2 пленок

Группы образцов	Смещение, $U_{см}$ (В)	Группы образцов	Смещение, $U_{см}$ (В)	Время напыления, t (мин)
#I TiO_2	0	#VI TiO_2	-100	90
#II N-TiO_2	0	#V N-TiO_2	-100	90
#III N-TiO_2	0	#VI N-TiO_2	-100	90

Анализ СЭМ изображений показал измельчение зеренной структуры у N-TiO_2 образцов групп #II и #III по сравнению с #I TiO_2 (Рис. 1 а-в), что приводит к образованию более однородной текстуры поверхности, а, следовательно, к улучшению шероховатости. Пленки, полученные в режиме напряжения смещения $U_{см}$ = -100 В (Рис.1 г-е), демонстрируют квазиоднородную текстуру с менее выраженной зеренной структурой на поверхности, вследствие частичной аморфиризации и разупорядоченного роста пленок.

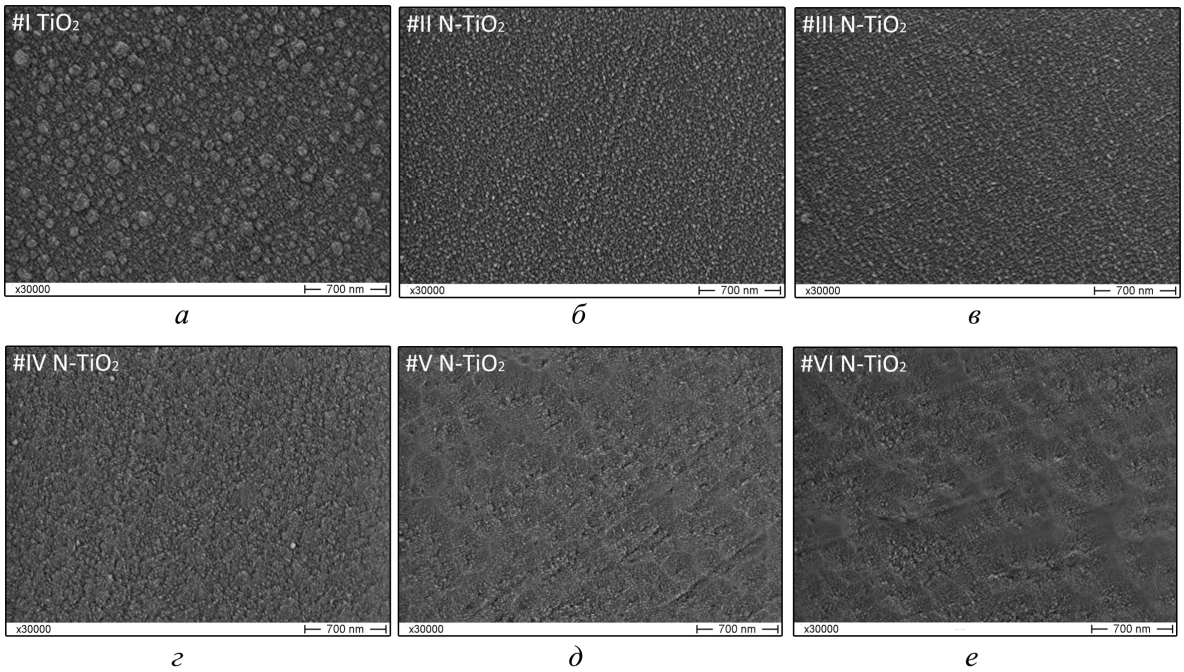


Рис. 1. СЭМ изображения поверхности N-TiO_2 пленок, сформированных в режиме заземленной подложки (а-в) и в режиме подачи отрицательного напряжения смещения -100 В (г-е)

На Рис.2 представлены дифрактограммы N-TiO_2 пленок шести групп исследуемых образцов, полученных в режимах заземленной подложки $U_{см}$ = 0 В (#I–#III) и в режиме подачи отрицательного напряжения смещения $U_{см}$ = -100 В (#IV–#VI). Пленки состоят из двух фаз (анатаз и рутил) с различным содержанием объемных долей в зависимости от параметров напыления. Видно, что для образцов #I–#III происходит переход фазового состава от анатаза к рутилу. Согласно расчетным данным, уменьшаются размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) с увеличением концентрации азота в газовой смеси. При подаче отрицательного напряжения смещения наблюдается появление рентгеноаморфной фазы (#V–#VI), а также увеличение объемной доли анатаза для образцов #V группы. Данные, полученные с дифрактограмм, согласуются с СЭМ анализом поверхности пленок.

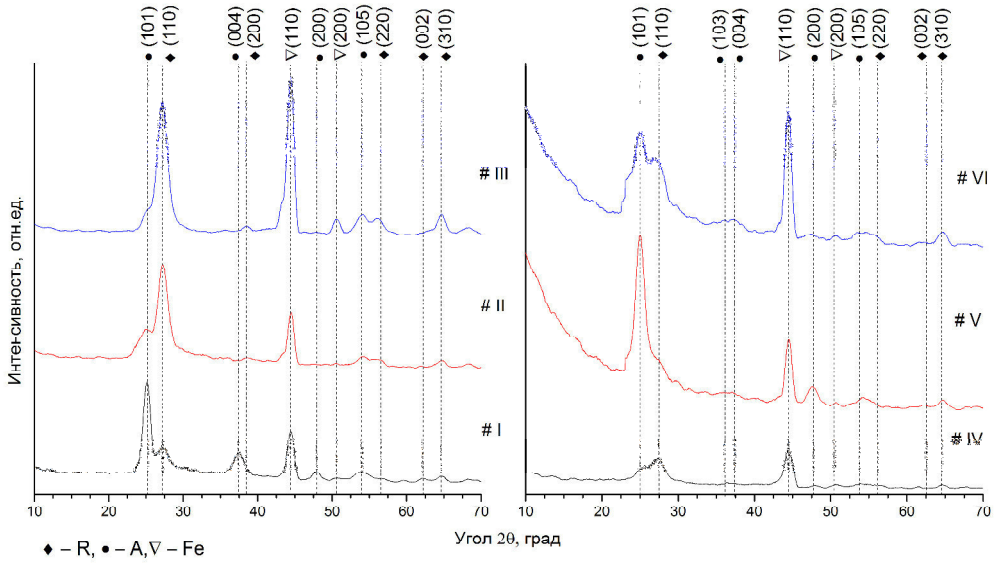


Рис. 2. Дифракционные картины, полученные с N-TiO_2 пленок, сформированных при разных режимах напыления (R – рутил, A – анатаз, Fe – железо)

Таким образом, введение азота в газовую смесь приводит к анатаз-рутил фазовому переходу и уменьшению размеров ОКР в режиме заземленной подложки. Подача напряжения смещения оказывает влияние на морфологию поверхности и фазовый состав пленок. Происходит разупорядочение структуры, а также появление рентгеноаморфной фазы с введением азота. *Авторы выражают благодарность научному руководителю проф. Пичугину В.Ф., а также Конищеву М.Е. за подготовку образцов для исследования, д-ру Бесчастной Н. за помощь в проведении СЭМ исследований.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sarra-Bournet C., Haberl B., Charles C. and Boswel R. Characterization of nanocrystalline nitrogen-containing titanium oxide obtained by N_2/O_2/Ar low-field helicon plasma sputtering // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2012. – V. 44. – P. 1–8.
2. Hanaor D.A., Sorrell C.C. Review of the anatase to rutile phase transformation // J. Mater. Sci. – 2011. – V. 46. – P. 855–874.
3. Pustovalova A., Ivanova N. Structural changes of titanium dioxide thin films deposited by reactive magnetron sputtering through nitrogen incorporation // Key Engineering Materials. – 2016. – V. 683. – P. 383–388.

ВЛИЯНИЕ НИТРОЦЕМЕНТАЦИИ НА РАЗМЕР ЗЕРНА КОНСТРУКЦИОННОЙ СТАЛИ 20Х2Н4А

Г.Р. Илхами[1,2], Н.А. Попова[3]

Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. Е.Л. Никоненко[1,3]

[1]Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050;

[2]Индонезия, Джакарта, 12740;

[3]Томский государственный архитектурно-строительный университет,

Россия, г. Томск, пл. Соляная, 2, 634003

E-mail: vilatomsk@mail.ru

EFFECT OF CARBONITRIDING ON GRAIN SIZE OF THE TYPE 0,2C-2Cr-4Ni CONSTRUCTION STEEL

G.L. Ilchami[1,2], N.A. Popova[3]

Scientific Supervisor: Associate Professor E.L. Nikonenko[1,3]

[1]National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin Ave., 36, 634050;

[2]SMA PL South Gakarta, Indonesia, 12740;

[3]Tomsk State University of Architecture and Building, Russia, Tomsk, Solyanaya Sq., 2, 634003

E-mail: vilatomsk@mail.ru

Abstract. *The paper presents the optical microscopy investigations of the grain structure of the type 0,2C-X2H4A steel carbonitride layer. The grain size is determined at a distance from the steel specimen surface. A comparison between the steel specimens before and after carbonitriding is given in this paper.*

Целью настоящей работы является изучение зеренной структуры и определение размера зерна в конструкционной стали 20Х2Н4А, подвергнутой нитроцементации, по мере удаления от поверхности образца.

Материал и методы исследования

Объектом исследования являлась конструкционная легированная сталь мартенситного класса 20Х2Н4А, используемая для производства нитроцементованных высоконагруженных деталей шестерен для комбайнов «К-500». Химический состав исследуемой стали, соответствующий ГОСТу 4543-71, приведен в табл.1.

Таблица 1

Химический состав стали 20Х2Н4А (вес.%)

C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni	Cu	Fe
0.22	0.43	0.23	0.012	0.01	1.35	3.45	0.17	остальное

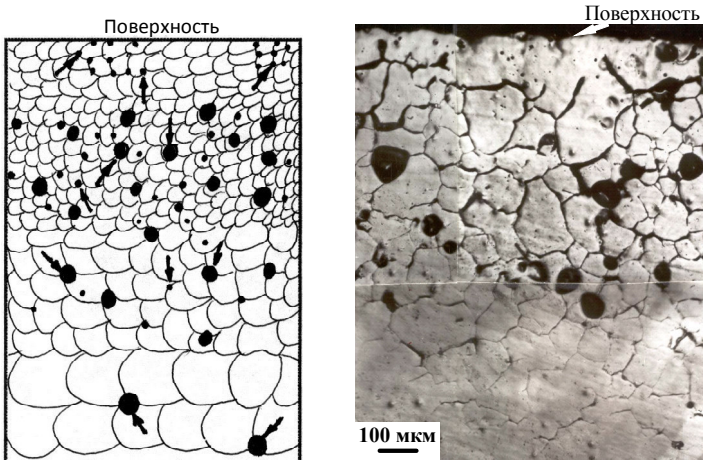
После гомогенизации и нормализации сталь была подвергнута высокотемпературной нитроцементации (поверхностному насыщению азотом и углеродом) при температуре 920^0C. Последующая термиче-

ская обработка состояла в следующем: высокий отпуск при температуре 620^0C (1 час), затем закалка от 820^0C в масло и низкий отпуск при 180^0C (1 час).

Исследования выполнены методом оптической микроскопии на микроскопе МИМ-10 при рабочих увеличениях 50, 100 и 380 крат на образцах до и после нитроцементации. Образцы после нитроцементации были вырезаны в двух направлениях: 1) перпендикулярно и 2) параллельно нитроцементованной поверхности.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Известно, что нитроцементация стали приводит к созданию нитроцементованного слоя вблизи поверхности образца. Структура слоя по мере удаления от поверхности образца меняется. Изменяется и зеренная структура слоя. Схематически зеренная структура нитроцементованного слоя по мере удаления от поверхности образца представлена на рис.1а, а её изображение, полученное методом оптической микроскопии – на рис.1б. Из рисунка хорошо видно, что по мере удаления от поверхности в глубь образца



а б

Рис.1. Схематическое (а) и оптическое (б) изображения зеренной структуры в нитроцементованном слое стали 20Х2Н4А по мере удаления от поверхности в глубь образца. Стрелками на (а) указаны выделения, хорошо различимые на оптических шлифах; линиями – границы зерен. Перпендикулярное сечение образца

вид зеренной структуры изменяется. Изменяется и размер зерен. Хорошо видны также границы зерен, декорированные карбидами. Несомненно, что на всю глубину нитроцементованного слоя большой вклад дает диффузия углерода и азота по границам зерен.

Картина зеренной структуры стали после нитроцементации, полученная в оптическом микроскопе на различных расстояниях от поверхности с образцов, вырезанных параллельно нитроцементованной поверхности, представлена на рис.2. Здесь же для сравнения приведено изображение зеренной структуры для исходного состояния материала.

Как видно из рис.2а, в исходном материале присутствует обычная полиэдрическая зеренная структура. Средний размер зерен составляет величину 56 мкм. В нитроцементованном слое (рис.2б-д) размеры зерен по мере удаления в глубь материала изменяются сложным образом. Это подтверждают проведенные измерения, выполненные непосредственно в оптическом микроскопе и представленные на рис.3.

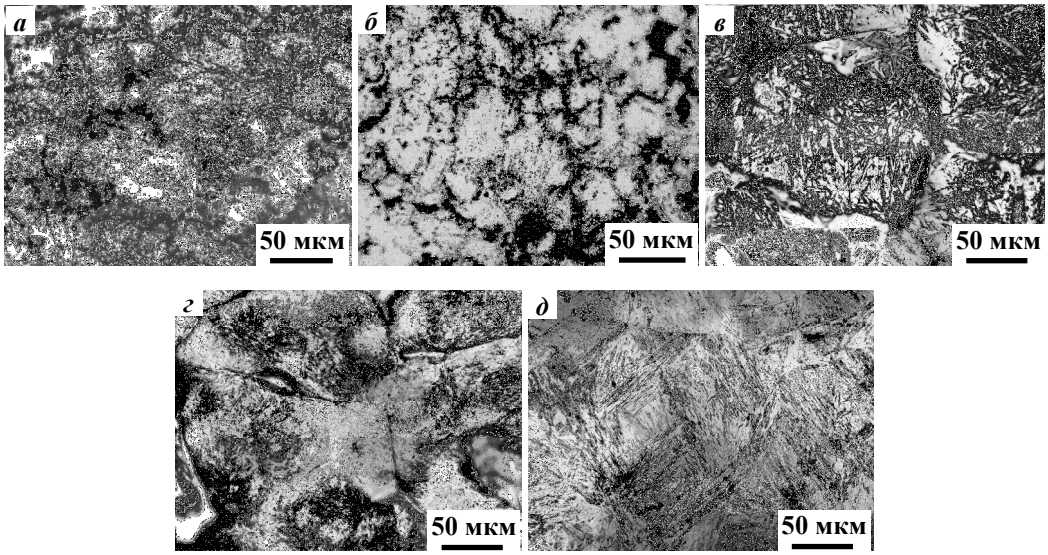


Рис.2. Изображения микроструктуры стали 20Х2Н4А в исходном состоянии (а) и после нитроцементации на различных расстояниях от поверхности в сечении, параллельном нитроцеменованной поверхности образца: б – поверхность, в – 0.2 мм, г – 1.1 мм и д – 2.1 мм от поверхности. Травление выполнено на внутризеренную структуру и границы зерен

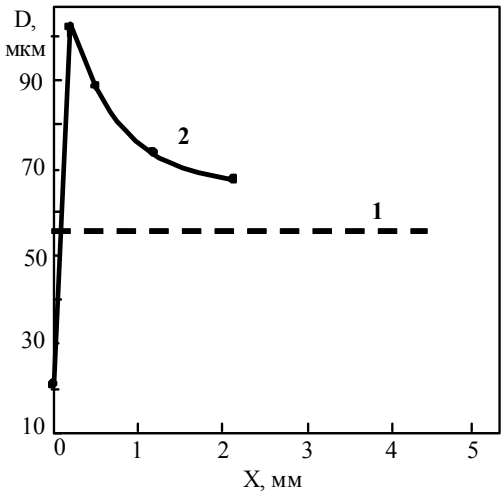


Рис.3. Средние размеры зерен (D) на разных расстояниях (X) от нитроцементованной поверхности стали при различных режимах термической обработки: 1 – исходное состояние; 2 – после нитроцементации

Из рис.3 видно, что на поверхности нитроцементованного образца средний размер зерен имеет минимальное значение, затем он быстро возрастает и на глубине ~200 мкм становится наибольшим. После этого размер зерен убывает, и в конце слоя его значение сравнивается со средним размером зерна основного металла, приближаясь к исходному. Еще раз подчеркнем, что все изменения в зеренной структуре исследованной в работе стали 20Х2Н4А связаны с интенсивной диффузией углерода и азота по границам зерен в ходе нитроцементации.

Работа выполнена в рамках гос. задания Минобрнауки России № 461 и при финансовой поддержке РФФИ № 16-48-700198

ОСОБЕННОСТИ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ СПЛАВА 1570С В ЗАВИСИМОСТИ ОТ НАПРАВЛЕНИЯ ДЕФОРМАЦИИ ПРИ ОДНООСНОМ СЖАТИИ

Т.А. Калашникова, А.В. Чумаевский, А.А. Елисеев
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. А.В. Колубаев
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
Россия, г.Томск, пр. Академический, 2/4, 634055
E-mail: gelombang@ispms.tsc.ru

THE FEATURES OF 1570 ALUMINUM ALLOY PLASTIC DEFORMATION DEPENDING ON ROLLING DIRECTION UNDER LINEAR COMPRESSION

T.A. Kalashnikova, A.V. Chumaevskii, A.A. Eliseev
Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.V. Kolubaev
Institute of strength physics and materials science SB RAS,
Russia, Tomsk, pr. Akademicheskii, 2/4, 634055
E-mail: gelombang@ispms.tsc.ru

***Abstract**. We studied aluminum alloy structure in 1570 after deformation by linear compression using optical and scanning electron microscopy. The features of plastic deformation depending on rolling direction are determined.*

Деформируемые термически неупрочняемые алюминиевые сплавы остаются основным конструкционным материалом авиакосмической техники [1], вследствие хорошей свариваемости, высокой коррозийной стойкости и высокой пластичности [2].

Для снижения массы несущих конструкций в авиационно-космической промышленности возможно применение сплавов повышенной прочности, например, алюминиевого сплава 1570С [3], который является модификацией промышленного сплава 1570 с повышенным содержанием скандия в сплаве.

Известно, что алюминиевый сплав 1570С тройной системы Al–Mg–Sc является природно сверхпластичным [2], деформированные полуфабрикаты из него могут подвергаться сверхпластичной формовке.

В настоящее время имеется достаточно большой опыт применения сплава 1570С в нагруженных сварных конструкциях, работающих в температурном интервале от минус 196 до плюс 70°С. Например, сварные корпуса ракет, космических аппаратов, самолетов, а так же скоростных судов на подводных крыльях.

Существенное влияние на свойства сплавов алюминия, легированных марганцем, скандием или цирконием, оказывает образование интерметаллидных частиц Al_6Mn, Al_3Sc, $Al_3(Sc,Zr)$ и др. Одним из положительных аспектов влияния таких мелкодисперсных частиц на свойства сплава 1570С является возможность получения структур с существенно меньшим размером зерна, в сравнении с другими алюминиевыми сплавами (например, АМг6 или Д16), в результате термомеханической обработки [4]. Показательным является увеличение пределов прочности и текучести материала неразъемных сварных

соединений, в том числе, полученных методом сварки трением с перемешиванием, сплавов, легированных Sc и Zr по сравнению с другими сплавами [5].

В связи с актуальностью использования алюминиевого сплава 1570С и ограниченным количеством сведений об этом материале существует необходимость проведения исследований для выявления механических свойств в испытаниях по различным схемам нагружения (на растяжение, сжатие и т.д.).

Целью настоящей работы является изучение механических свойств в испытаниях на одноосное сжатие при деформации вдоль прокатки и поперек направления прокатки плит из сплава 1570С.

Материал и методы исследования

В работе проведены механические испытания на сжатие цилиндрических образцов, изготовленных посредством механической обработки из плит алюминиевого сплава 1570С. Образцы диаметром 10 мм и высотой 20 мм, изготовленные таким образом, что направление деформации в одном случае совпадало с направлением прокатки, в другом случае было перпендикулярно направлению прокатки.

Механические испытания проводили на универсальной испытательной машине УТС110М-100 1-У при скорости деформации 1 мм/мин. Структурные исследования после испытаний на сжатие проводили на растровом электронном микроскопе SEMTRAC mini SM3000 и оптическом металлографическом микроскопе Альтами МЕТ 1С.

Результаты и обсуждение

Испытания на одноосное сжатие образцов сплава 1570С вдоль направления прокатки показывают, что в данном сплаве аналогично сплавам двойной системы Al-Mg существенную роль играет скачкообразное изменение нагрузки в процессе деформации на диаграммах нагружения в координатах «деформация – нагрузка». Соответственно на диаграммах нагружения в координатах «деформация – напряжение» аналогичным образом проявляется скачкообразное изменение напряжение течения. Подобное поведение материалов в ряде работ связывают с эффектом Портевена–Ле-Шателье (эффект ПЛШ) [6]. При деформации в заданном направлении эффект ПЛШ проявляется в начале параболической стадии деформационного упрочнения (см. позицию ***1*** на рис. 1, *а*). При увеличении степени деформации колебания на кривой нагружения становятся периодическими с постоянно уменьшающимся периодом колебаний (см. позицию ***2*** на рис. 1, *а*). При высокой степени деформации происходит образование крупных «сбросов» напряжений, проявляющихся также периодически, но с большим периодом (позиция ***3*** на рис. 1, *а*), имеющих, предположительно аналогичную природу. При увеличении степени деформации между большими «сбросами» напряжений также наблюдается наличие малых колебаний, причем их период также продолжает уменьшаться (позиция ***4*** на рис. 1, *а*).

При деформации образцов в направлении, перпендикулярном направлению прокатки, характерные особенности диаграммы нагружения существенно изменяются. В течение параболической стадии упрочнения имеется участок с «волнообразным» изменением напряжений (см. позицию ***1*** на рис. 1, *б*). Но данный участок является непродолжительным, и деформация происходит после него достаточно однородно, до появления на диаграмме больших «сбросов» напряжений (позиция ***2*** на рис. 1, *б*), аналогичных описанным в предыдущем случае. Небольшие колебания с малым периодом при деформации поперек направления прокатки наблюдаются в данном случает только при высокой степени деформации (позиция ***3*** на рис. 1, *б*), при этом интенсивность таких колебаний увеличивается вплоть до достижения предела прочности (позиция ***4*** на рис. 1, *б*).

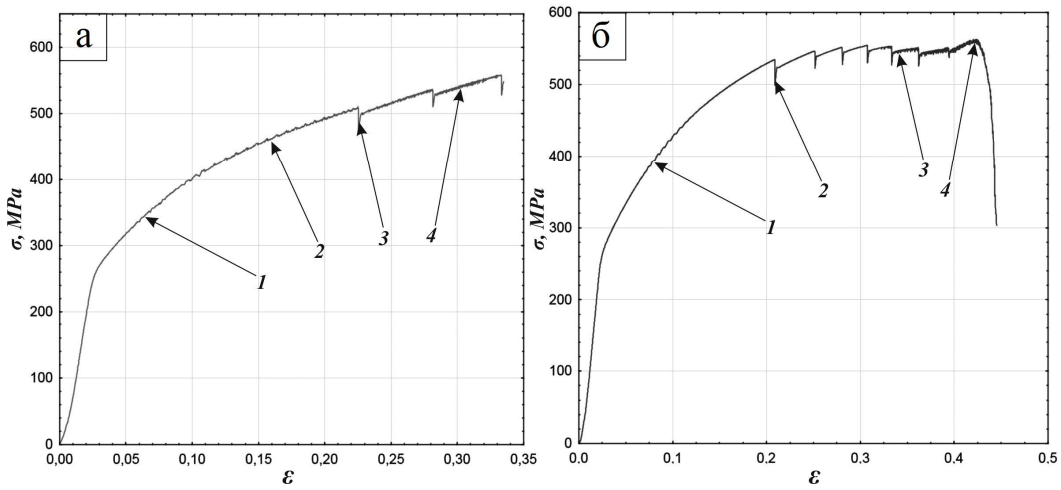


Рис. 1. Диаграммы нагружения при испытаниях на одноосное сжатие образцов из сплава 1570С: вдоль направления прокатки (а) и перпендикулярно направлению прокатки (б)

Выводы

Проведенные исследования показывают существенное влияние на процесс деформации при испытании на одноосное сжатие сплава 1570С в зависимости от направления приложения нагрузки относительно направления проката. Данный эффект может влиять на свойства получаемых изделий при технологических операциях, связанных с существенным деформационным воздействием на заготовку, таких как сварка трением с перемешиванием.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фридляндер И.Н. Алюминиевые сплавы в летательных аппаратах в периоды 1970-2000 и 2001-2015 гг. // Технология легких сплавов. – 2002. – № 4. – С. 12-17.
2. Филатов Ю.А. Деформированные сплавы на основе Al-Mg-Sc // Металловедение и термическая обработка материалов. – 1996. – № 6. – С. 33-36.
3. Бронз А.В., Ефремов В.И., Плотников А.Д., Чернявский А.Г. Сплав 1570С — материал для герметичных конструкций перспективных многоразовых изделий РКК «Энергия» // Космическая техника и технологии. – 2014. – Т. 7. – № 4. – С. 62-67.
4. Tuan N.Q., Pinto A.M.P., Puga H. a, Rocha L.A., Barbosa J.. Effects of substituting ytterbium for scandium on the microstructure and age-hardening behaviour of Al–Sc alloy // Materials Science & Engineering A 601 – 2014. – P. 70–77.
5. Ying Deng, Bing Peng, Guofu Xu, Qinglin Pan, Zhimin Yin, Rui Ye, Yingjun Wang, Liying Lu. Effects of Sc and Zr on mechanical property and microstructure of tungsten inert gas and friction stir welded aerospace high strength Al–Zn–Mg alloys // Materials Science & Engineering A639 – 2015. – P. 500–513.
6. Криштал М.М. Неустойчивость и мезоскопическая неоднородность пластической деформации (аналитический обзор). Часть I. Феноменология зуба текучести и прерывистой текучести // Физическая мезомеханика. – 2004. – Т. 5. – № 7. – С. 5-25.

ПРИМЕНЕНИЕ ГИБРИДНОГО ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Качаев А.А., Лебедева Ю.Е., Осин И.В., Сорокин О.Ю.
Научный руководитель: к.т.н. Д.В. Гращенков
Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов
Россия, г. Москва, ул. Радио, д. 17, 105005
E-mail: kachaevart@gmail.com

APPLICATION OF HYBRID SPARK PLASMA SINTERING FOR PRODUCE CERAMIC COMPOSITE MATERIALS

A.A. Kachaev, Yu.E. Lebedeva, I.V. Osin, O.Yu. Sorokin
Scientific Supervisor: PnD D.V. Grashchenkov
All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials
Russia, Moscow, Radio str., 17, 105005
E-mail: kachaevart@gmail.com

Abstract. *The possibility of obtaining a composite material based HfB_2, using spark plasma sintering method (SPS / FAST) with an additional induction heating. Conducting tests on the oxidation resistance of the samples at a temperature T≥1800 ° C in an atmosphere of "calm air" and in a stream of oxygen-propane burner is a perspective of further research on ceramics HfB_2 basis.*

Для увеличения тактико-технических характеристик перспективных летательных аппаратов (повышение маневренности, тяги двигателя, уменьшения уровня выхлопных газов и др.) изделия авиационной техники должны работать в чрезвычайно жестких условиях (высокие температуры, окислительная среда, высокий уровень абляции, механические нагрузки). Как показал обзор литературных данных, все большее количество изделий авиационной техники, работающих в экстремальных условиях, предлагается изготовлять из керамических композиционных материалов [1-3]. Так, например, применение сегментной конструкции жаровых труб газотурбинных двигателей открывает широкие возможности для применения керамических композиционных материалов.

Согласно работе [4] наиболее перспективными материалами для работы в выше указанных условиях являются системы на основе HfB_2 и ZrB_2. Однако несмотря на высокую температуру плавления ZrB_2 и HfB_2 (>3000 °C), в окислительной среде существенная деградация материала начинается уже при температуре порядка T=1000 °C, в связи с этим для повышения их окислительной стойкости, как правило, добавляют кремнийсодержащие соединения, например, $Hf(Zr)Si_2$, $MoSi_2$, SiC и др, образующие защитный поверхностный слой, препятствующий проникновению кислорода в объем материала. Кроме того, в связи с тугоплавкостью ZrB_2 и HfB_2 добавление кремнийсодержащих соединений, обладающих более низкой температурой плавления, позволяет снизить температуру спекания и интенсификации процессов массопереноса [5, 6].

Несмотря на это, применение традиционных методов спекания, таких как горячее (изостатическое) прессование не позволяет получать изделия на основе ZrB_2 и HfB_2 с плотностью близкой к теоретической за сравнительно короткий промежуток времени. Данного недостатка лишен метод искрового плазменного спекания (SPS/FAST), позволяющий снизить в несколько раз трудоемкость процесса спекания, а также подавить рост зерна при спекании и обеспечить получение равновесного состояния прессуемого материала за счет сверхбыстрого нагрева и исключительно малой продолжительности выдержки при температуре спекания [7-9].

Целью настоящей работы являлось исследование возможности консолидации образцов керамических композиционных материалов методом искрового спекания в плазме, изучение структуры и свойств полученных материалов.

Проведенный анализ литературных данных показал, что спекание составов на основе HfB_2 методом SPS, как правило, проводят при температуре (1900-2100)^{o}C. В настоящей работе для установления влияния режима спекания на внешний вид, плотность прессованных образцов, температура спекания была выбрана несколько ниже и составляла 1800^{o}C, при этом время выдержки при температуре спекания во всех случаях составляло 20 минут.

На рисунке 1 представлена структура керамического композиционного материала, полученная с использованием СЭМ. Из полученных данных видно, что структура керамического композиционного материала состоит из плотно спеченной матрицы и каркаса из армирующего наполнителя. Кроме того, исследование микроструктуры показало отсутствие пор в материале, что свидетельствует об образовании беспористого плотно спеченного композиционного материала.

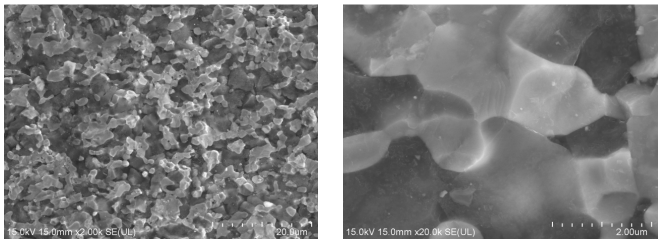


Рис. 1 – Микроструктура спеченного образца КМ на основе HfB_2

Исследования окислительной стойкости полученного КМ на основе HfB_2 в атмосфере «спокойного воздуха» при температуре T=1800^{o}C показали, что материал выдерживает данную температурную нагрузку, при этом изменение массы КМ не превышает + 0,9 масс. % в течение 5 часов.

Внешний вид КМ до и после испытаний на окислительную стойкость представлен на рисунке 2. Как можно видеть, на внешней поверхности образца наблюдается незначительное пузырение, однако, острые кромки образца практически везде сохранили свою форму.



Рис. 2 – Внешний вид спеченного образца КМ на основе HfB_2 в режиме SPS до (слева) и после (справа) испытания на окислительную стойкость

Проведение дальнейших испытаний на температуроустойчивость образцов КМ на основе HfB_2 проводили в струе кислород-пропановой горелки при более высокой температуре (до 2400 °С). Нагрев образца до указанной температуры (~2400 °С) проводили дважды по непрерывному режиму: 1ый нагрев (14 минут)- остывание (до момента исчезновения теплового изображения на тепловизоре) – 2ойнагрев (3 минуты). Визуальный осмотр обеих поверхностей испытуемого образца не выявил каких-либо трещин, сколов, что позволяет рекомендовать данный композиционный материал в качестве конструкционного для изготовления высокотемпературных авиационных изделий для перспективных летательных аппаратов. **Выводы.** Показана возможность получения композиционного материала на основе HfB_2, сложность спекания которого преодолевается с помощью метода искрового плазменного спекания (SPS/FAST) с применением дополнительного индукционного нагрева.

Проведение испытаний на окислительную стойкость полученных образцов при температуре $T \geq 1800$ °С в атмосфере «спокойного воздуха» и в струе кислород-пропановой горелки показало перспективность дальнейших исследований КМ на основе HfB_2 применительно к изделиям авиационной техники.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Opeka M.M., Talmy I.G., Zaykoski J.A. Oxidation-based materials selection for 2000oC+ hypersonic aerosurfaces: Theoretical considerations and historical experience // J. Mater. Sci. 2004.V. 39. P. 5887–5904.
2. Чайникова А.С., Орлова Л.А., Попович Н.В., Лебедева Ю.Е., Солнцев С.Ст. Дисперсноупрочненные композиты на основе стекло/стеклокристаллических матриц: свойства и области применения // Авиационные материалы и технологии. 2014. №3. С. 45–54.
3. Каблов Е.Н., Гращенков Д.В., Исаева Н.В., Солнцев С.С. Перспективные высокотемпературные керамические композиционные материалы //Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 20–24.
4. Ghosh D., Subhashy G. Recent Progress in Zr(Hf)B2 based ultra-high temperature ceramics /In: Handbook of advanced Ceramics, Elsevier Inc., 2nd edition (города нет). Chapter 3.3. 2013. P. 267–299.
5. Rebillat F. Advances in self- healing ceramic matrix composites/ Elsevier ltd. 2014. P. 369-409.
6. Севастьянов В.Г., Симоненко Е.П., Гордеев А.Н. Получение керамического материала состава HfB2-SiC (10-20 об.%) и исследование их поведения под длительным воздействием потока диссоциированного воздуха // Журнал неорганической химии. 2014. Т. 59. №11. С. 1542–1556.
7. Kessel H.U., Hennicke J. Aspects cconcerning the super-fast sintering of powder metallic and ceramic materials // Interceram.2007. V. 56. №3. P. 164–166.
8. Сорокин О.Ю., Гращенков Д.В., Солнцев С.Ст., Евдокимов С.А. Керамические композиционные материалы с высокой окислительной стойкостью для перспективных летательных аппаратов (обзор) //Труды ВИАМ. 2014. №6. Ст. 08 (viam-works.ru).
9. Хасанов О.Л., Двилис Э.С., Хасанов А.О., Бикбаева З.Г., Полисадова В.В., Соколов В.М., Качаев А.А., Валова Я.В. Определение оптимальных режимов изготовления высокоплотной керамики из порошка карбида бора методом спекания в плазме искрового разряда // Известия Томского политехнического университета. - 2012 - Т. 320 - №. 2 - С. 58-62.

ИММОБИЛИЗАЦИЯ ГИАЛУРОНОВОЙ КИСЛОТЫ НА PLLA СКАФФОЛДАХ, ОБРАБОТАННЫХ ПЛАЗМОЙ АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ

Э.В.Киблер, В.Л. Кудрявцева, М.В.Журавлев
Научный руководитель: доцент, к.ф-м.н. С.И.Твердохлебов
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail:kibler.elina@mail.ru

ATMOSPHERIC PRESSURE PLASMA ASSISTED IMMOBILIZATION OF HYALURONIC ACID ON PLLA SCAFFOLDS

E.V.Kibler, V.L.Kudryavtseva, M.V. Zhuravlev
Scientific Supervisor: ass. prof., Dr. S.I.Tverdokhlebov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: kibler.elina@mail.ru

Abstract. *The effect of atmospheric pressure plasma treatment on properties of polylactic acid (PLLA) scaffolds after saturation in hyaluronic acid was investigated. Modification of scaffolds was performed in the system for the formation of self-sustained volume discharge with following parameters: pulse repetition frequency - 500 Hz, pulse voltage - 20 kV, pulse duration - 120 ns, pulse energy - 0.3 J. Properties of the scaffolds were examined by means of wettability analysis, ^{1}H NMR analysis and scanning electron microscopy. It was shown that treatment of scaffolds does not change surface morphology, significantly increasing hydrophilicity of scaffolds and allows immobilizing of hyaluronic acid on the surface due to intensive formation of free radicals on the surface.*

В тканевой инженерии интенсивно развивается новый подход к восстановлению функций поражённых органов и тканей человека с применением полимерных материалов. Важная роль при этом подходе отводится скаффолдам - искусственным носителям живых клеток, имитирующих естественные внеклеточные скаффолды организма [1]. Для улучшения биосовместимости с клетками поверхность скаффолда модифицируют [2].

Большинство полимеров, применяемых для изготовления скаффолдов, гидрофобны, что снижает жизнеспособность клеток. Управляемая гидрофилизация поверхностей скаффолда является одним из необходимых условий модифицирования. На сегодняшний день существует множество способов гидрофилизации полимерных поверхностей. Одним из них является обработка поверхности неравновесной газоразрядной плазмой [3]. Плазменная обработка изменяет поверхностную энергию полимера и, как следствие, приводит к улучшению смачиваемости и стимулирует образование свободных радикалов [4].

В целях улучшения совместимости скаффолда с живыми тканями поверхность материала сшивают с биоактивными молекулами полимеров. Одним из таких полимеров, ускоряющих процесс регенерации и обладающих высокой гидрофильностью, является гиалуроновая кислота (ГК) [5].

Целью настоящей работы является: изучение свойств скаффолда из полимолочной кислоты, модифицированных в плазме атмосферного давления (ПАД) с последующей обработкой гиалуроновой кислотой.

Для формирования нетканых материалов использовали 4 % раствор поли-L-молочной кислоты PL38 (PURAC, Нидерланды) в хлороформе (ЭКРОС, Россия). Формирование нетканых материалов осуществляли методом электроспиннига на установке NANON-01A® (МЕСС, Япония). В качестве сборочного коллектора использовали вращающейся цилиндр диаметром 100 мм, длинной 210 мм, при следующих технологических режимах: скорость подачи раствора 6 мл/час, напряжение 20 кВ, расстояние между иглой и коллектором 190 мм, частота вращения сборочного коллектора 50 об/мин.Для достижения кристаллизации материала скаффолды отжигали в вакууме при давлении 10 Па в течение 10 часов при температуре 90 ^{o}C.

Модифицирование скаффолдов в ПАД осуществлялось электродной системой с предыонизатором. Для модифицирования образцов параметры установки были следующими: частота следования импульсов 500 Гц, напряжения импульса 20 кВ, длительность импульса 120 нс, энергия в импульсе 0,3 Дж, время облучения 10 минут.

Три группы образцов, модифицированных в ПАД, подверглись обработке в водном растворе ГК различной концентрации: 0,1%, 0,2% и 0,3% в течение 30 минут. Смачиваемость поверхности полученных образцов исследовали на установке «EasyDrop» (Krüss, Германия) методом «сидячей» капли (объем 3 мкл), помещенной на исследуемую поверхность, путем измерения краевого угла смачивания. Исследования морфологии поверхности скаффолдов до и после модифицирования проводили методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе Quanta 400 FEG (FEI Company, США) с нанесением проводящего покрытия из золота. Исследование элементного состава проводили на ЯМР-Фурье спектрометре «AVANCE AV 300» (Bruker, Германия) при 300 МГц в растворах ДМСО.

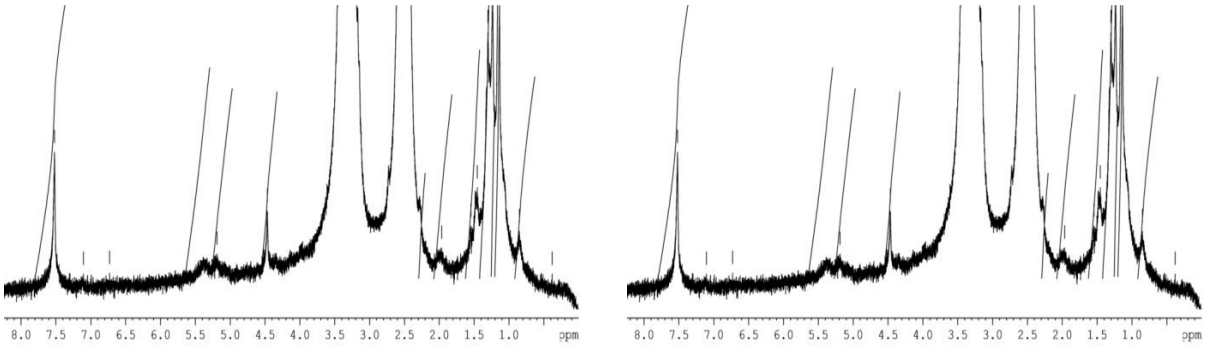
Воздействие плазмы атмосферного давления приводит к резкому уменьшению угла смачиваемости как полярной, так и не полярной жидкостями, что объясняется активным образованием свободных радикалов на поверхности полимерного материала вследствие обработки плазмой.

Образцы, обработанные водным раствором ГК, показывают большие углы смачиваемости, а следовательно, меньшую гидрофильность по сравнению с образцом, модифицированным в ПАД и не обработанным раствором ГК, для которого наблюдается полная смачиваемость, из-за чего можно предположить, что свободные радикалы, образовавшиеся на поверхности материала, частично образовали связи с ГК.

При сравнении углов смачиваемости для модифицированных плазмой скаффолдов, обработанных раствором ГК с концентрацией 0,1%, 0,2% и 0,3%, было замечено, что скаффолд, покрытый ГК с концентрацией 0,2%, имеет наиболее низкое значение угла смачиваемости полярной жидкостью. При этом наименьшим углом смачиваемости неполярной жидостью обладает скаффолд, покрытый ГК сконцентрацией 0,3%. Следовательно, данные режимы приводят к наиболее выраженной гидрофильности образца в сравнении с образцом, обработанным раствором ГК с концентрацией 0,1%. Увеличение гидрофильности поверхности объясняется тем, что ГК обладает выраженными гидрофильными свойствами, и обработка скаффолда гиалуроновой кислотой улучшает его смачиваемость.

Для оценки влияния плазмы атмосферного давления на размеры волокон скаффолдов были построены гистограммы распределения по диаметрам волокон до и после модифицирования. Из сопоставления средних диаметров волокон всех пяти групп образцов видно, что при модифицировании поверхностей скаффолдов в ПАД и при обработке их ГК морфология скаффолдов остается неизменной.

На рис. 1 представлены спектры ЯМР H^1 двух образцов: образца, обработанного гиалуроновой кислотой с концентрацией 0,1% и образца контрольной группы. Следы ГК лучше всего видны на спектре образца, обработанного ГК с концентрацией 0,1%. Сигналы, соответствующие ГК, можно наблюдать в области 2-2,5 и 4-4,5 ppm. Частично сигналы совпали с сигналом растворителя (ДМСО) (δ =2,6 ppm).



а *б*

Рис.1. Спектры ЯМР H^1 а)образца контрольной группы и б) образца, обработанного гиалуроновой кислотой с концентрацией 0,1%. Сигналы, соответствующие гиалуроновой кислоте, находятся в областях 2-2,5 ppm и 4-4,5 ppmи

В работе было показано, что модифицирование поверхности скаффолдов полимолочной кислоты плазмой атмосферного давления приводит к резкому увеличению смачиваемости поверхности, обуславливающееся образованием свободных радикальных связей на поверхности образца. Также, данный способ модифицирования не приводит к изменению морфологии поверхности скаффолда. Вследствие образования свободных радикальных связей присоединение молекул гиалуроновой кислоты возможно, о чем свидетельствуют спектры ЯМР H^1.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bhardwaj N., Kundu S.C. Electrospinning: a fascinating fiber fabrication technique // Biotechnology advances. – 2010. – V. 28. – N. 3. – P. 325-347.
2. Chu P. K. et al. Plasma-surface modification of biomaterials //Materials Science and Engineering: R: Reports. – 2002. – Т. 36. – №. 5. – С. 143-206.
3. Desmet T. et al. Nonthermal plasma technology as a versatile strategy for polymeric biomaterials surface modification: a review //Biomacromolecules. – 2009. – Т. 10. – №. 9. – С. 2351-2378.
4. Медведев Д.Д. и др. Плазмообразующие полимерные среды для инерциального термоядерного синтеза и биоинженерии //Вопросы атомной науки и техники. Сер. Термоядерный синтез. – 2010. – Т. 1. – С. 22-31.
5. Сигаева Н.Н. и др. Химическая модификация гиалуроновой кислоты и ее применение в медицине //Вестник Башкирского университета. – 2012. – Т. 17. – №. 3. – С. 1220-1241.

ВЛИЯНИЕ ВЫСОТЫ ТЕРМОСИФОНА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ТЕПЛОПЕРЕНОСА

А.С. Красношлыков, Г.В. Кузнецов
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. Г.В. Кузнецов
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: krasnas@tpu.ru

INFLUENCE OF HEIGHT OF A THERMOSYPHON ON THE CHARACTERISTICS HEAT TRANSFER

A.S. Krasnoshlykov, G.V. Kuznetsov
Scientific Supervisor: Prof., Dr. G.V. Kuznetsov
National Research Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin avenue 30, 634050
E-mail: krasnas@tpu.ru

Abstract. *Mathematical modeling of heat transfer through a two-phase closed thermosyphon with different height of the longitudinal section using ANSYS FLUENT software package. The resulting temperature distribution in the study area is characterized by the influence of the height of the investigational device and the heat flow density on the bottom cover on the efficiency of heat transfer.*

Одним из основных факторов безопасности полета современных воздушных судов является надежность системы электроснабжения [1]. При проектировании бортовых аккумуляторных батарей основополагающими конструктивными особенностями являются пожаровзрывобезопасность, высокая механическая и электрическая прочности при малом весе и габаритах [1, 2]. Выбор литий-ионных батарей в качестве аварийных источников электроснабжения самолетов Boeing 787 обусловлен, вероятно, рядом преимуществ, таких как: высокая мощность электрического тока; меньший размер и вес по сравнению с батареями с аналогичными характеристиками; превосходные эксплуатационные характеристики [2, 3]. Но применение этих батарей в качестве источников электроэнергии сопряжено с опасностью возникновения возгорания на борту воздушного судна. Это подтверждается несколькими аварийными ситуациями 2013 года на самолетах Boeing 787 [1, 2]. В процессе заряда аккумуляторных батарей происходило возгорание. Причиной перегрева был эффект теплового разгона [2].

Принятое решение компании Boeing по защите самолета от возгорания (размещение аккумуляторов в металлическом блоке) частично перекрывает достоинство массовой характеристики литий-ионных батарей перед другими типами аккумуляторов. Следует отметить, что возможно создание системы отвода тепла от аккумуляторных батарей на основе двухфазных замкнутых термосифонов [4].

Одной из задач выбора условий, обеспечивающих эффективный теплоотвод от бортовых аккумуляторных батарей при работе систем обеспечения их теплового режима на основе замкнутых двухфазных термосифонов, является обоснование геометрических размеров исследуемого устройства [4].

Цель работы – математическое моделирование процессов теплопереноса в двухфазных замкнутых термосифонах с различными продольными размерами при температурах, соответствующих критическим рабочим температурам аккумуляторных батарей воздушных судов.

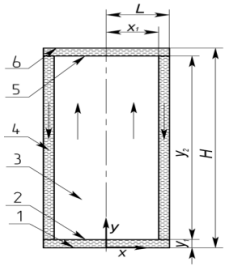


Рис.1. Принципиальная схема термосифона. 1 – нижняя крышка; 2 – поверхность испарения; 3 – паровой канал; 4 – пленка жидкости; 5 – поверхность конденсации; 6 – верхняя крышка

Система дифференциальных уравнений Навье-Стокса в частных производных для потоков пара и жидкости в исследуемой области аналогична [5] и используется в пакете Ansys Fluent.

Специфика поставленной задачи теплопереноса в исследуемой области проявляется в граничных условиях к уравнениям типа [5]. Эти условия приведены ниже.

$$x = L, 0 \le y \le H,\ \lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial x} = 0; u_2 = \upsilon_2 = 0 \left| \right. x = 0, 0 < y < H,\ \lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial x} = 0; \frac{\partial u_2}{\partial x} = 0; u_1 = \upsilon_1 = 0,$$

$$x = x_1, y_1 \le y \le y_1 + y_2, \begin{cases} T_1 = T_2 \\ \lambda_1 \dfrac{\partial T_1}{\partial x} = \lambda_2 \dfrac{\partial T_2}{\partial x}; \end{cases} \begin{cases} u_1 = u_2 = 0 \\ \upsilon_1 = \upsilon_2 \end{cases} \left| \right. y = y_1 + y_2,\ x_1 \le x \le L, \begin{cases} T_1 = T_2 \\ \lambda_2 \dfrac{\partial T_2}{\partial y} = \lambda_1 \dfrac{\partial T_1}{\partial y}; \end{cases} u_2 = 0; \upsilon_2 = \frac{w_c}{\upsilon_1},$$

$$y = y_1,\ x_1 \le x \le L, \qquad \begin{cases} T_1 = T_2 \\ \lambda_2 \dfrac{\partial T_2}{\partial y} = \lambda_1 \dfrac{\partial T_1}{\partial y}; \end{cases} \qquad u_2 = 0; \upsilon_2 = \frac{w_c}{\rho_1},$$

$$y = y_1,\ 0 \le x \le x_1, \qquad \begin{cases} T_1 = T_2 \\ \lambda_2 \dfrac{\partial T_2}{\partial y} = \lambda_1 \dfrac{\partial T_1}{\partial y} - Q_e w_e - \upsilon_1 C_p \rho \left(T_1 - T_0\right); \end{cases} \quad \upsilon_1 = \frac{w_e}{\rho_1}, \upsilon_2 = 0,$$

$$y = y_1 + y_2,\ 0 \le x \le x_1, \qquad \begin{cases} T_1 = T_2 \\ \lambda_1 \dfrac{\partial T_1}{\partial y} = \lambda_2 \dfrac{\partial T_2}{\partial y} + Q_c w_c + \upsilon_1 C_p \rho \left(T_2 - T_0\right); \end{cases} \quad \upsilon_1 = \frac{w_c}{\rho_1}, \upsilon_2 = 0,$$

$$y = 0,\ 0 \le x \le L, \lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial y} = q_h; u_2 = \upsilon_2 = 0 \left| \right. y = H,\ 0 \le x \le L, \lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial y} = q_c; u_2 = \upsilon_2 = 0.$$

Математическое моделирование проводилось при следующих параметрах: поперечный размер термосифона L=140 мм (соответствует ширине элемента аккумуляторной батареи [3]), варианты продольного размера: H=200 мм, H=300 мм, H=400 мм. Варианты плотности теплового потока q_h=3·10^5 Вт/м^2, q_h=3,5·10^5 Вт/м^2,q_h=4·10^5 Вт/м^2. Теплоноситель: вода.

Как видно из рис.2а (H=200 мм), при используемых вариантах тепловой нагрузки: 3·10^5 Вт/м^2; 3,5 ·10^5 Вт/м^2; 4 ·10^5 Вт/м^2, разница температур нижней и верхней крышек (ΔT) составляет около 6° K, 5° K, 3,9° K, соответственно. Вероятно, снижение ΔT вызвано увеличением температурного напора в исследуемой области.

При увеличении продольного размера термосифона до 300 мм (рис.2б) перепад температур нижней и верхней крышек исследуемого устройства составляет около 7° K, 6,1° K, 4,9° K.

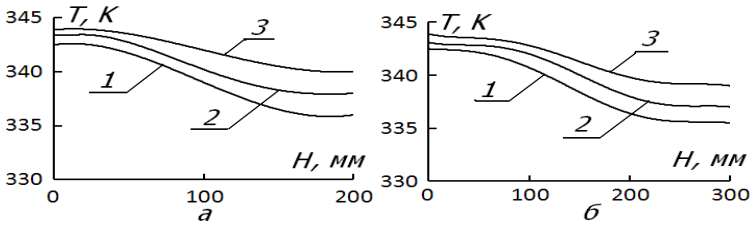


Рис. 2. Распределения температур в паровом канале.а – высота 200 мм, б – высота 300 мм.1 – 3·10^5 Вт/м^2; 2 – 3,5·10^5 Вт/м^2; 3 – 4·10^5 Вт/м^2

На рис.3 представлены распределения температур при высоте термосифона 400 мм. Видно, что изменение тепловой нагрузки в диапазоне 3·10^5…4·10^5 Вт/м^2 влияет на перепад температур в исследуемой области в диапазоне от 5,9° *K* до 8,2° *K*.

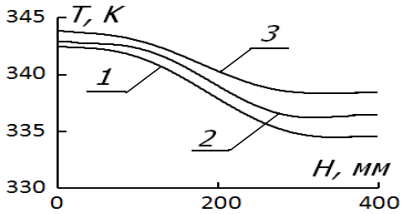


Рис. 3. Распределения температур в паровом канале термосифона высотой 400 мм. 1 – 3·10^5 Вт/м^2; 2 – 3,5·10^5 Вт/м^2; 3 – 4·10^5 Вт/м^2

Полученные результаты иллюстрируют, что изменение тепловой нагрузки на нижней крышке термосифона оказывает ключевую роль на разницу температур в зоне конденсации при различных режимах работы.

Также, следует отметить незначительный рост температуры в зоне конденсации хладагента. Это вызвано выделением энергии фазового перехода при конденсации.

Установленные закономерности позволяют сделать вывод о том, что при одинаковой плотности теплового потока на нижней крышке с увеличением высоты термосифона перепад температур верхней и нижней крышек увеличивается почти на 1° *K*. Также следует отметить, что рост тепловой нагрузки снижает *ΔT*. Это вызвано увеличением температурного напора в паровом канале термосифона.

Работа выполнена в рамках НИР Госзадания «Наука» №13.1339.2014/К (шифр Федеральной целевой научно-технической программы 2.1410.2014).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tao Song, Yan Li, Jiashan Song, Zhao Zhang. Airworthiness considerations of supply chain management from Boeing 787 Dreamliner battery issue // Procedia Engineering. –2014. –Vol.80. –P.628–637.
2. Chan Ho Lee, Sang June Bae, Minyoung Jang A study on effect of lithium ion battery design variables upon features of thermal-runaway using mathematical model and simulation // Journal of Power Sources. –2015. – P. 498–510.
3. Хрусталёв Д.А. Аккумуляторы. М: Изумруд, 2003. –183–186с.
4. Безродный М.К., Пиоро И.Л., Костюк Т.О. Процессы переноса в двухфазных термосифонных системах // Киев. 2005. –704с.
5. Шайдуров А.А., Щепановская Г.И. Якубович М.В. Численное моделирование течений вязкого теплопроводного газа в канале // Вычислительные технологии. –2013. –Т. 18. –№ 4. –С. 77-90.

ТВЕРДОФАЗНОЕ ГОРЕНИЕ В СИСТЕМЕ «ТИТАН-УГЛЕРОД» С БОЛЬШИМ СОДЕРЖАНИЕМ ИНЕРТНОЙ СВЯЗКИ

М.Г. Криницын

Научный руководитель: профессор, д.ф-м.н. М.И. Лернер

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: krinmax@gmail.com

SOLID-PHASE COMBUSTION IN THE "TITANIUM-CARBON" SYSTEM WITH HIGH CONTENT OF INERT BINDER

M.G. Krinitsyn

Scientific Supervisor: Prof., Dr. M.I. Lerner

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: krinmax@gmail.com

***Abstract**. The effect of mechanical activation on combustion process after processing in the strain energy ball milling of «Ti - C» powder system was investigated. Embodiments of self-propagating high temperature synthesis (SHS) in powder mixtures with inert titanium binder up to 90 vol.% are describes.*

Проблема порошков металлов и сплавов, пригодных для использования в аддитивных технологиях, является в настоящее время ключевой, в особенности для Российской промышленности [1-5]. Метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) позволяет получать металлические порошки в промышленных масштабах. Порошки, полученные этим способом, обладают высоким качеством при низкой себестоимости. Однако композиций порошков, которые возможно синтезировать с помощью СВС, не так много, а концентрационный интервал содержания компонентов в этих композициях достаточно узкий. Для расширения концентрационного интервала может быть использована предварительная механическая активация (МА) порошковых смесей.

В ходе выполнения данной работы были получены и исследованы порошковые композиты «TiC – Ti», полученные методом СВС с содержанием инертной титановой связки от 30 до 90 об.%. Рентгенофазовый анализ полученных СВС продуктов показал, что в образцах с расчетным содержанием связки 30 и 40 об.% связка отсутствует полностью, при этом параметр решетки карбида титана в этих образцах ниже табличного значения для карбида титана TiC, что говорит о том, что в образцах образуется нестехиометрический карбид титана. Карбид титана TiC_x имеет широкую область гомогенности. Содержание углерода в карбиде при температурах в окрестности температуры плавления титана на двойной равновесной диаграмме изменяется от эквиатомного состава (стехиометрический коэффициент $X = 1$) до $X = 0{,}5$. Так как все исследованные нами реакционные смеси имеют избыток титана, то карбид титана во всех случаях должен иметь нестехиометрический состав в соответствии с равновесной диаграммой.

Характер зависимости максимальной температуры и скорости горения прессовок из не активированных смесей титана и сажи от расчетного содержания титановой связки в СВС композите приведен на рис. 1. Следует отметить, что максимальная температура горения для образцов с расчетным содержанием связки 60 об.% близка к минимально возможной температуре запуска СВС-процесса для данной системы. Используя линейную зависимость максимальной температуры горения от содержания титановой связки, полученную эмпирически (рис. 1), можно вычислить, что минимальная температура, допустимая для инициации СВС-процесса, достигается в образцах с 63 об.% содержания связки.

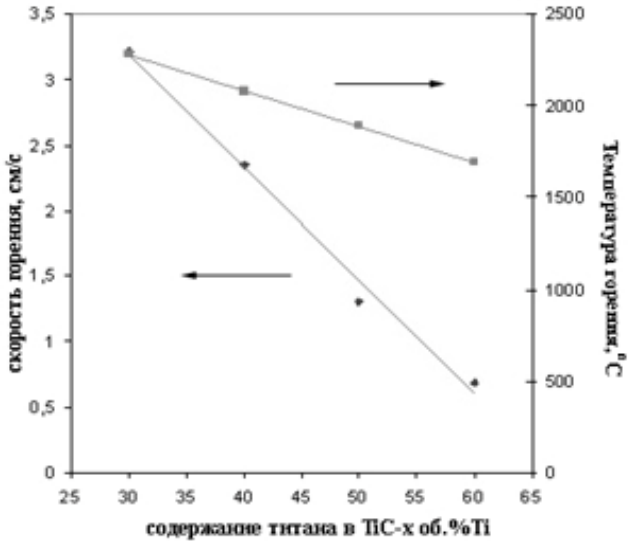


Рис. 1. Зависимость максимальной температуры и скорости горения Ti-C смесей от расчетного содержания Ti связки в TiC+Ti композите (в предположении стехиометричности TiC)

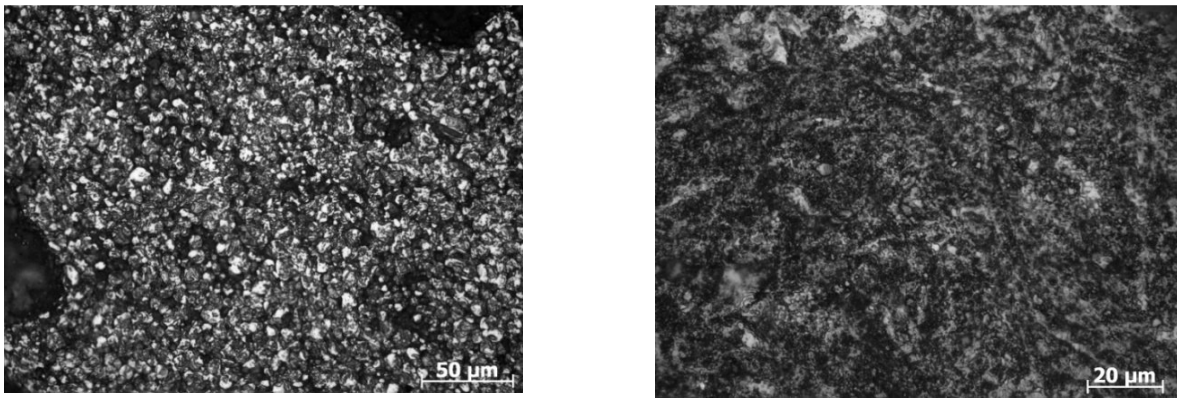
Уже при проведении синтеза образцов с расчетным содержанием связки 60 об.% не всегда удавалось запустить волну горения. Поскольку содержание связки в этом случае близко к критически допустимому, то даже небольшие неоднородности порошковых смесей могут приводить к локальному превышению допустимого содержания титана и, соответственно, к невозможности протекания послойного горения. При проведении СВ-синтеза образцов того же состава, но предварительно активированных, послойное горение проходит стабильно. При этом максимальная температура горения смесей выше зафиксированной температуры для не активированной смеси.

В ходе активации в планетарной шаровой мельнице АГО-2 [6] из исходных частиц порошка образуются композитные агломераты, превосходящие исходные частицы по размеру и состоящие из чередующихся слоев исходных компонентов, вследствие чего повышается общая плотность смеси и увеличивается площадь контакта титана и углерода.

Также в процессе МА повышается поверхностная энергия активируемых порошков [7-8], что повышает их химическую активность и способствует протеканию реакции синтеза. Таким образом, благодаря МА удалось расширить концентрационный интервал содержания титановой связки вплоть до расчетного значения 75 об.%. При дальнейшем увеличении содержания титановой связки, не смотря на предварительную механическую активацию порошков, не удалось инициировать процесс СВС.

Синтез порошков с расчетным содержанием связки более 75 об.% был произведен в режиме теплового взрыва (ТВ) предварительно активированной и разогретой порошковой смеси. В данном режиме удалось синтезировать порошковые смеси с содержанием титановой связки вплоть до расчетного

значения 90 об.%. Структура синтезированных порошков с 60 и 90 об.% титановой связки приведена на рис. 2. В образцах с 60 об.% связки четко видны светлые карбидные зерна, тогда как в образцах с 90 об.% связки выделить карбидные зерна гораздо сложнее, однако в структуре композита не наблюдается структурных элементов, характерных для чистого титана.



а б

Рис. 2. Структура СВС композиционных порошков с расчетным содержанием титановой связки 60 об.% (а) и 90 об.% (б)

Таким образом, нами было установлено, что синтез композиционных порошков «TiC – Ti» возможен в интервале от 30 до 90 об.% связки. Дальнейшее увеличение содержания титановой связки нецелесообразно, поскольку получающиеся композиты «TiC – Ti» содержат мало карбидных частиц и по своим физическим свойствам практически не отличаются от чистого титана.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zwikker Ulrich. Titan und Titanlegirungen. Springer-Verlag, 1974, 717 p.
2. Hamedy M.J., Torkamany M.J, Sabbaghzadeh J. Effect of pulsed laser parameters on in-situ TiC synthesis in laser surface treatment. Optics and lasers in engeneering, 2011, vol. 49, pp. 557-563.
3. ZHANG Ke-min, ZOU Jian-xin, LI Jun, YU Zhi-shui, WANG Hui-ping. Surface modification of TC4 alloy by laser cladding with TiC+Ti powders. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2010, vol. 20, pp. 2192-2197.
4. Bataev I.A., Bataev A.A., Golkovski M.G., Krivizhenko D.S., Losinskaya A.A., Lenivtseva O.G. Structure of surface layers obtained by atmospheric electron beam cladding of graphite-titanium powder mixture on to titanium surface. Applied Surface Sciense, 2013, vol. 284, pp. 472-481.
5. Weiping Liu, J.N. DuPont. Fabrication of functionally graded TiC/Ti composites by Laser Engeneering Net Shaping. Scripta Materialia, 2003, vol. 48, iss. 9, pp. 1337-1342.
6. А.с. №975068 (СССР). Аввакумов Е.Г., Поткин А.Р., Самарин О.И.. Планетарная мельница. Бюллетень изобретений, 1982. №43.
7. М. А. Корчагин, Н. З. Ляхов. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез механически активированных смесей // Химическая физика, 2008, т.27, №1, с. 73-78.
8. Криницын М.Г., Прибытков Г.А., Корчагин М.А. СВС композиционные порошки «TiC – титановая связка» для наплавки и напыления // Инновационные технологии и экономика в машиностроении : сборник трудов VI Международной научно-практической конференции, Юргинский технологический институт. – Томск: ТПУ, 2015 – С. 90-94.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОРОШКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ СЖИГАНИЕМ СМЕСЕЙ TI-C

М.Г. Криницын

Научный руководитель: профессор, д.ф-м.н. М.И. Лернер

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: krinmax@gmail.com

POWDER COMPOSITE MATERIALS OBTAINED BY COMBUSTION OF TI-C MIXTURES

M.G. Krinitsyn

Scientific Supervisor: Prof., Dr. M.I. Lerner

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: krinmax@gmail.com

Abstract. *Self-propagating high temperature synthesis (SHS) products in the reaction mixture of titanium powder and carbon black containing an excess of titanium in order to obtain products of the synthesis of composite powders "titanium carbide - titanium" was investigated.*

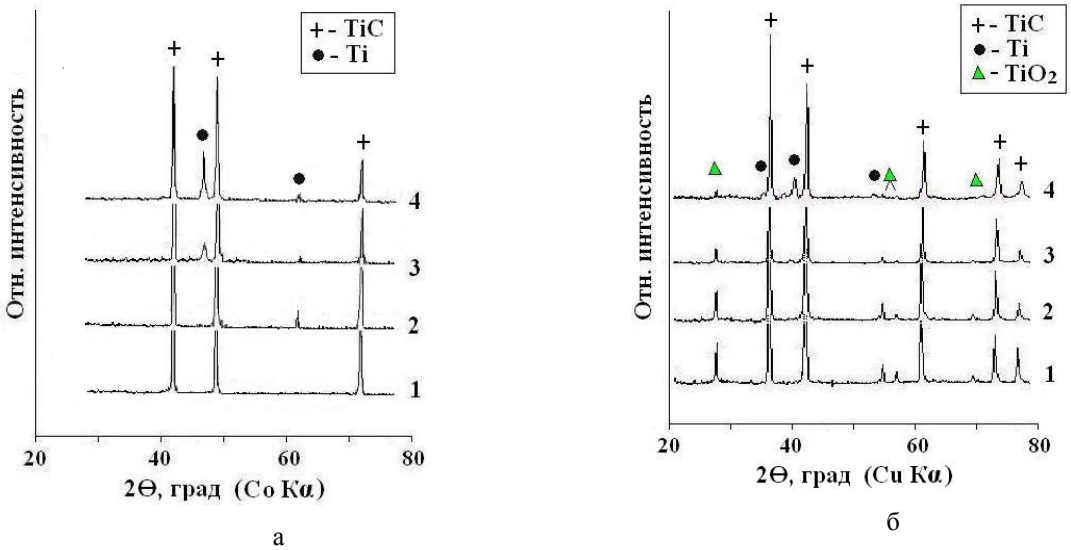
Композиционные материалы и покрытия со структурой из дисперсных твердых частиц, заключенных в металлическую матрицу (связку), обладают уникальным сочетанием твердости, прочности, пластичности и износостойкости при абразивном износе и в контактных парах. Характерным примером таких материалов являются инструментальные твердые сплавы, получаемые спеканием порошковых смесей из дисперсных карбидов и металлической связки. Хорошо известно, что физико-механические и триботехнические свойства композиционных материалов и покрытий помимо свойств дисперсных включений и металлической связки во многом определяются структурой (объемная доля, дисперсность и морфология упрочняющей фазы).

Известно, что титан и его сплавы обладают низкой износостойкостью из-за склонности к схватыванию в контактных парах практически со всеми металлическими материалами [1]. Для повышения износостойкости деталей, подвергающихся интенсивному износу, широко применяются покрытия, наносимые на изнашиваемые поверхности наплавкой или напылением. Для получения «толстых» износостойких покрытий на титан и его сплавы используется порошковая наплавка, причем состав порошковой присадки подбирают таким образом, чтобы получить композиционное покрытие, имеющее структуру матричного композита с дисперсными включениями частиц тугоплавких соединений (карбидов, боридов, силицидов) в титановой матрице. Наибольший интерес в качестве твердой и тугоплавкой упрочняющей фазы в металломатричных композитах на основе титана представляет карбид титана. Для наплавки композиционных покрытий «TiC-Ti» обычно используются механические смеси порошков титана, карбида титана и графита в различных сочетаниях [2-5].

На рис. 1 приведены рентгенограммы с порошков, синтезированных в аргоне и на воздухе, а в таблицах 1 и 2 – результаты расшифровки рентгенограмм. Рентгенофазовый анализ показал, что

фактическое содержание титановой связки, рассчитанное по сумме интенсивностей рентгеновских линий, во всех СВС продуктах значительно меньше значений, рассчитанных в предположении образования карбида титана эквиатомного состава (табл.1,2). Кроме этого было установлено, что во всех случаях параметр решетки карбида титана значительно меньше, чем известное значение 0,4327 нм для карбида эквиатомного состава.

Для композитов, синтезированных в аргоне, наиболее вероятной причиной этого отличия параметра решетки является образование нестехиометрического карбида. Согласно равновесной диаграмме двойной системы титан – углерод карбид титана TiC_X имеет широкую область гомогенности. Содержание углерода в карбиде при температурах, близких температуре плавления титана на двойной равновесной диаграмме изменяется в интервале значений X от 1 до 0,5.



а б

Рис. 1. Рентгенограммы СВС-порошков TiC_X+ Ti, синтезированных в аргоне (а) и на воздухе (б). Расчетное (при X=1) содержание титановой связки: 1 - 30об.%, 2 - 40об.% 3 - 50об.%, 4 - 60об.%

Таблица 1

*Содержание фаз в СВС продуктах, синтезированных в аргоне, параметр решетки **a** карбида титана TiC_X и значение стехиометрического коэффициента **X**, рассчитанное по параметру решетки.*

Расчетный фазовый состав СВС порошков	Фактическое содержание фаз, %		a, nm	X [6]
	TiC_X	Ti		
TiC+30 об% Ti	100	-	0,4320	0.71
TiC+40 об% Ti	95,5	4,5	0,4310	0.58
TiC+50 об% Ti	93,5	6,5	0,4302	< 0.53
TiC+60 об% Ti	75,4	24,6	0,4299	< 0.53

Металлографические шлифы удовлетворительного качества удалось получить только на порошках, содержащих титановую связку (рис. 2). Из сравнения изображений на рис. 3 можно сделать вывод о том, что скорость охлаждения после завершения синтеза не влияет на структуру продуктов синтеза. По-видимому, формирование структуры (рост карбидных зародышей и срастание смежных частиц) происходит только в жидкой фазе во фронте реакции и в узкой зоне позади фронта и завершается в

момент кристаллизации. Последующие диффузионные процессы в твердой фазе уже не влияют на структуру даже при относительно медленном охлаждении продуктов синтеза.

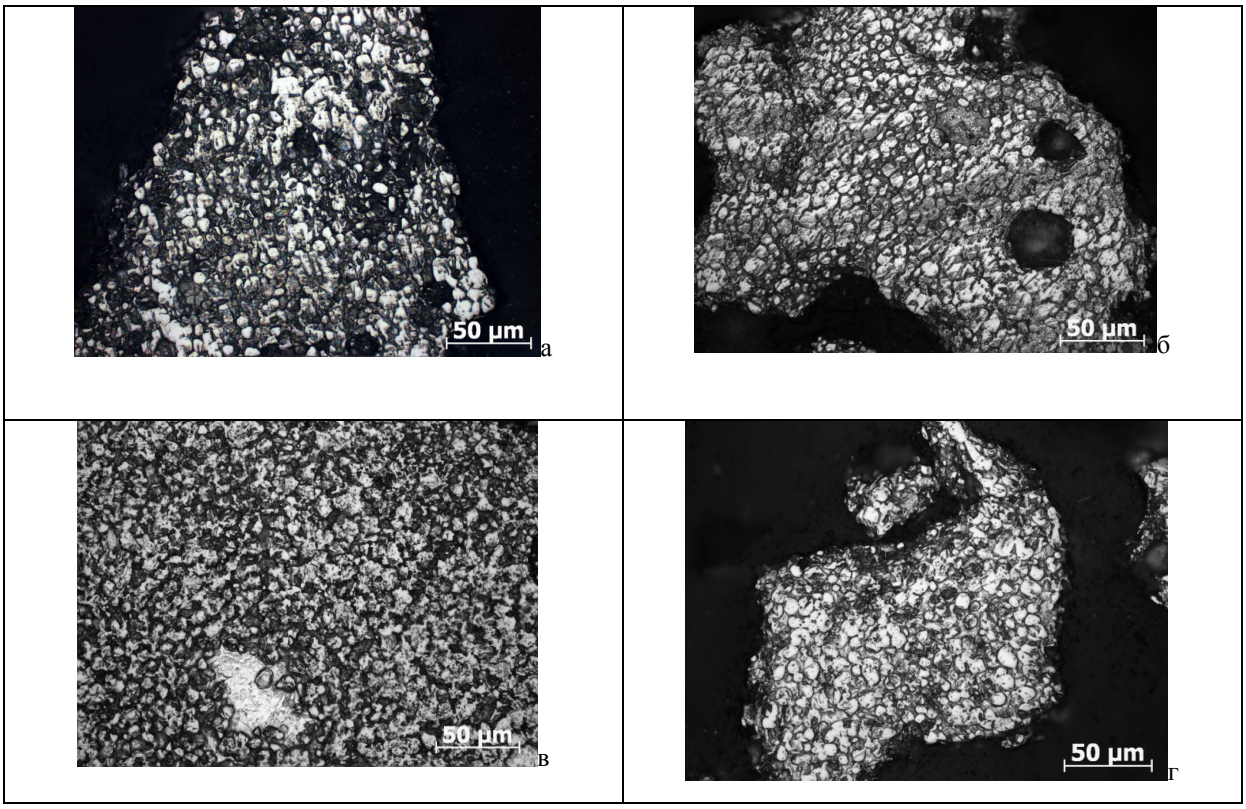


Рис. 2. Структура СВС композиционных порошков TiC+Ti, синтезированных в аргоне (а,в) и на воздухе с закалкой в воду (б,г). Расчетное (фактическое) содержание титановой связки (об. %): (а,б) – 50 (6,5); (в,г) – 60 (24,6)

Таким образом, во всех полученных СВС-композитах образуется карбид титана нестехиометрического состава, при этом истинное содержание титановой связки во всех образцах значительно ниже расчетного.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zwikker Ulrich, Titan und Titanlegirungen – Springer-Verlag, 1974. – 717 p.
2. Hamedy M.J., Torkamany M.J., Sabbaghzadeh J. Effect of pulsed laser parameters on in-situ TiC synthesis in laser surface treatment. Optics and lasers in engeneering, 2011. – vol. 49, pp 557-563.
3. ZHANG Ke-min, ZOU Jian-xin, LI Jun, YU Zhi-shui, WANG Hui-ping. Surface modification of TC4 alloy by laser cladding with TiC+Ti powders. Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2010, vol. 20, pp 2192-2197.
4. Korosteleva E.N., Pribytkov G.A., Krinitcyn M.G. Structure and properties of powder cathode materials of titanium - titanium carbide system. Innovative technology and economics in mechanical engineering. National Research Tomsk Polytechnic University. Tomsk, 2014. pp. 273-276.
5. G.A. Pribytkov, M.N. Khramogin, V.G. Durakov, and V.V. Korzhova. Coatings produced by electron beam surfacing of composite materials consisting of titanium carbide and a binder of high-speed R6M5 tool steel. Welding international. Vol. 22, No. 7, July 2008, pp. 465-467.

ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ТИТАНА, ПОЛУЧЕННЫЕ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ НАПЛАВКОЙ

М.Г. Криницын

Научный руководитель: профессор, д.ф-м.н. М.И. Лернер

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: krinmax@gmail.com

TITANIUM-BASED PROTECTIVE COATINGS RECEIVED BY ELECTRON BEAM MELTING

M.G. Krinitsyn

Scientific Supervisor: Prof., Dr. M.I. Lerner

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: krinmax@gmail.com

Abstract. *A structure of Ti-TiC coatings overlaid of composite powders with different contents of titanium binder , which were obtained by self-propagating high-temperature synthesis, was investigated. The structure was studied by X-ray analysis and metallography. A size of the carbide particles in coatings, hardness of coatings and rate of wear were measured.*

Износостойкие покрытия на титановые сплавы представляют большой практический интерес, так как титан и его сплавы обладают низкой износостойкостью из-за склонности к схватыванию в контактных парах практически со всеми металлическими материалами [1]. Для получения «толстых» износостойких покрытий на титан и его сплавы широко используется порошковая наплавка, причем состав порошковой присадки подбирают таким образом, чтобы получить композиционное покрытие, имеющее структуру матричного композита с дисперсными включениями частиц тугоплавких соединений (карбидов, боридов, силицидов) в титановой матрице. Особый интерес в качестве твердой и тугоплавкой упрочняющей фазы в металломатричных композитах на основе титана представляет карбид титана. Для получения наплавленных композиционных покрытий «TiC-Ti» обычно используются механические смеси порошков титана, карбида титана и графита в различных сочетаниях [2-3]. Характерно, что практически во всех описанных случаях лазерной или электронно-лучевой наплавки частицы карбида титана выпадают из расплава-раствора титан-углерод на стадии его кристаллизации при охлаждении. Поэтому контролировать морфологию, дисперсность и объемную долю карбидных включений в структуре металломатричного композита очень трудно.

Для улучшения наплавляемости к композиционным порошкам с различным содержанием титановой связки добавляли порошок титана в количестве, необходимом для получения порошковых смесей с интегральным содержанием связки 80% [4]. Микроструктура покрытий, наплавленных порошковыми смесями, содержащими композиционные порошки четырех исследованных составов, приведена на рис. 1. Структура покрытий представляет собой светло-серые частицы карбида титана, окруженные

титановой связкой. Размер карбидных частиц тем меньше, чем больше титановой связки было в синтезированном порошке.

В покрытиях, наплавленных композиционным порошком с расчетным содержанием связки 30об.% Наблюдается значительная разница в размере карбидных частиц – с одной стороны это крупные (>100 мкм) пористые частицы, с другой стороны мелкие (<20 мкм) частицы в титановой связке. В связи с продолговатой формой многих мелких частиц, можно предположить, что большинство из них – титановые, с характерной для титана игольчатой формой, а зерна, имеющие более округлую форму - это карбидные зерна, отделившиеся от крупных частиц в процессе наплавления покрытия.

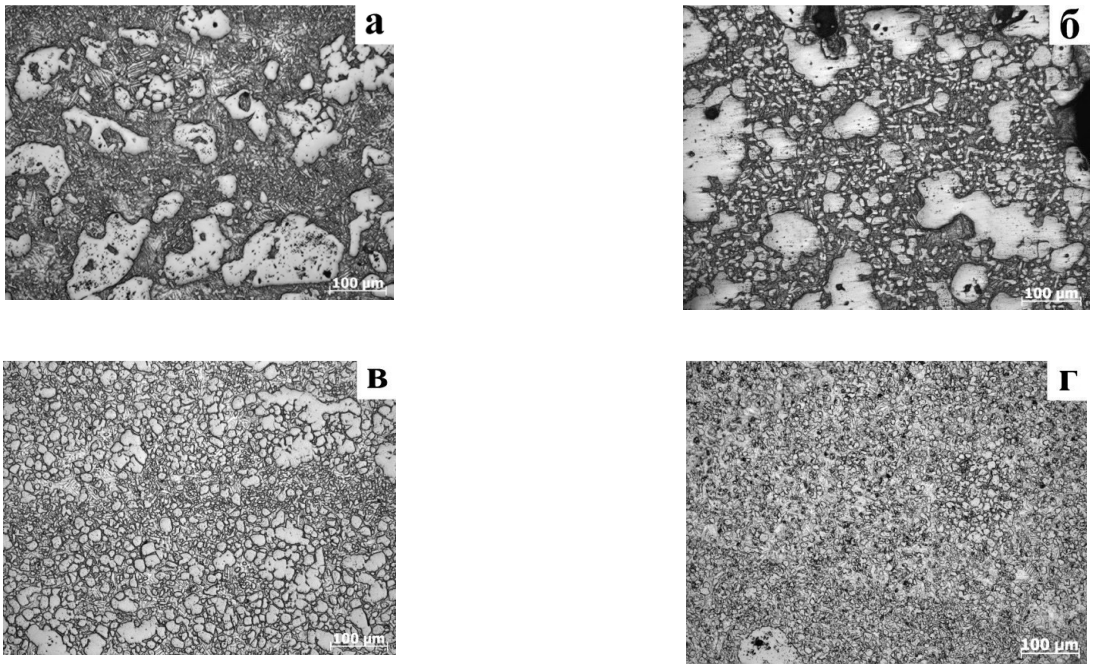


Рис. 1. Микроструктура наплавок TiC_x-Ti полученных на воздухе СВС синтезированием с дошихтовкой титаном до 80об.%Ti с расчетным (x=1) исходным содержанием титана а) 30 об.%, б) 40 об.%, в) 50 об.%, г) 60 об.%

В покрытиях остальных составов разброс по размеру карбидных частиц не так велик. Зависимость среднего размера зерна и твердости покрытий от содержания связки в СВ-синтезированных порошках приведена на рис. 2. Наблюдается тенденция на снижение твердости с увеличением содержания связки в порошках.

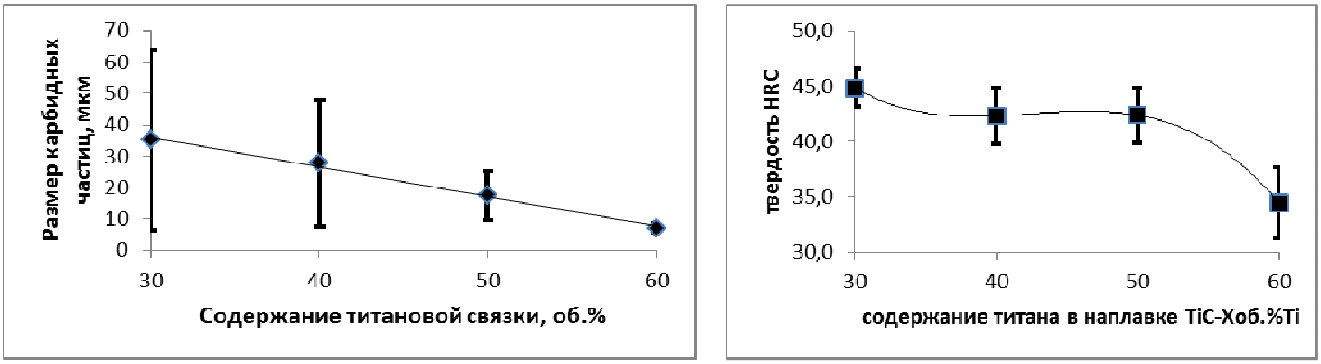


Рис. 2. Средний размер зерна (слева) и твердость (справа) в наплавках TiC+Хоб%Ti полученных на воздухе СВС синтезированием с дошихтовкой титаном до 80об.%Ti

Это можно объяснить, во-первых тем, что твердость нестихеометричного карбида ниже твердости стехиометричного, а с увеличением содержания связки в композиционных порошках карбид титана

становится менее стехиометричным и во-вторых тем, что титановая связка обладает низкой твердостью, поэтому увеличение её содержания в композите приводит к снижению твердости в целом [5].

По результатам испытаний покрытий на абразивный износ (рис. 3) выявлена четкая корреляция структуры наплавленных покрытий с их износостойкостью. При одинаковом интегральном содержании связки в покрытиях наибольшую износостойкость имеет покрытие с дисперсными частицами карбида титана, равномерно распределенными в титановой матрице (рис. 1г). Минимальную износостойкость при изнашивании кварцевым песком имеет покрытие, состоящее из крупных карбидных частиц, окруженных титановой связкой (рис. 1а). Таким образом, при увеличении содержания титановой связки в порошковых композитах, несмотря на снижение твердости, покрытия увеличивают свою стойкость к абразивному износу. Для выяснения причин такой зависимости износостойкости от структуры требуются исследования механизма изнашивания.

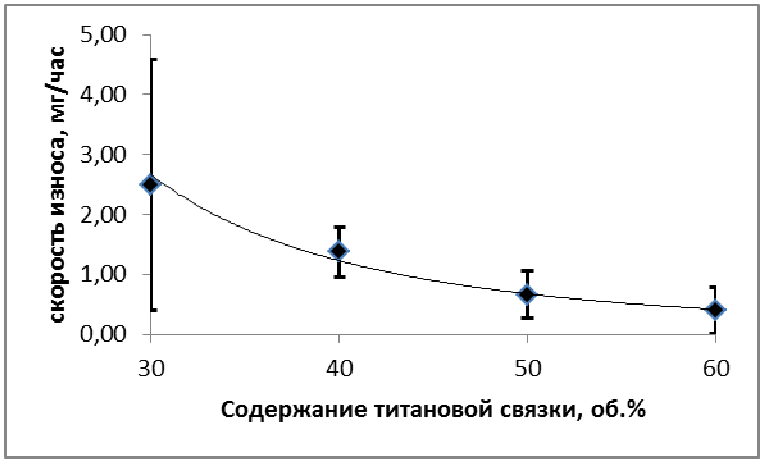


Рис. 3. Зависимость скорости износа от содержания титановой связки в наплавках TiC+Хоб.%Ti полученных на воздухе СВС синтезированием с дошихтовкой титаном до 80об.%Ti

С увеличением содержания титановой связки в исходных СВС-композитах, износостойкость покрытий повышается, а твердость понижается. Наиболее оптимальным составом, обладающим высокими значениями и твердости и износостойкости, являются композиционные порошки с 50 об.% связки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zwikker Ulrich, Titan und Titanlegirungen – Springer-Verlag, 1974. – 717 p.
2. Hamedy M.J., Torkamany M.J., Sabbaghzadeh J. Effect of pulsed laser parameters on in-situ TiC synthesis in laser surface treatment. Optics and lasers in engeneering, 2011. – vol. 49, pp 557-563.
3. ZHANG Ke-min, ZOU Jian-xin, LI Jun, YU Zhi-shui, WANG Hui-ping. Surface modification of TC4 alloy by laser cladding with TiC+Ti powders. Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2010, vol. 20, pp 2192-2197.
4. Korosteleva E.N., Pribytkov G.A., Krinitcyn M.G. Structure and properties of powder cathode materials of titanium - titanium carbide system. Innovative technology and economics in mechanical engineering. National Research Tomsk Polytechnic University. Tomsk, 2014. pp. 273-276.
5. Pribytkov G.A., Khramogin M.N., Durakov V.G., and Korzhova V.V. Coatings produced by electron beam surfacing of composite materials consisting of titanium carbide and a binder of high-speed R6M5 tool steel. Welding international. Vol. 22, No. 7, July 2008, pp. 465-467.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ИМПУЛЬСНОГО ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА НА СКЭФОЛДЫ ИЗ ПОЛИМОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ

П.Г. Кузнецов, В.Л. Кудрявцева, Д.В. Пономарев
Научный руководитель: доцент, к.ф-м.н. С.И. Твердохлебов
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: PavelKuznetsovTPU@gmail.com

THE RESEARCH OF THE PULSED ELECTRON BEAM EFFECT ON POLYLACTIC ACID SCAFFOLDS

P.G. Kuznetsov, V.L. Kudryavtseva, D.V. Ponomarev
Scientific Supervisor: Associate professor, S.I. Tverdokhlebov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: PavelKuznetsovTPU@gmail.com

Abstract. *The effect of nanosecond pulsed electron beam irradiation on properties of polylactic acid (PLLA) scaffolds was investigated. Modification of scaffolds was performed in electron beam accelerator with absorbed dose from 30 to200 kGy. Properties of the scaffolds were examined by means of XRD analysis and scanning electron microscopy. It was shown that pulsed electron beam exposure leads to the recrystallization and changes in surface morphology.*

Для тканевой инженерии требуются биоматериалы с определенными свойствами. Искусственные полимеры, в том числе, биодеградируемые широко применяются для изготовления материалов, применяемых в регенеративной медицине, за счет своей высокой биосовместимости и относительно невысокой стоимости. Важной характеристикой полимеров является скорость их деградации, которая должна коррелировать со скоростью регенерации тканей [1, 2].

Одним из методов модифицирования полимеров с целью управления скоростью деградации является радиационное воздействие, например, электронным пучком.

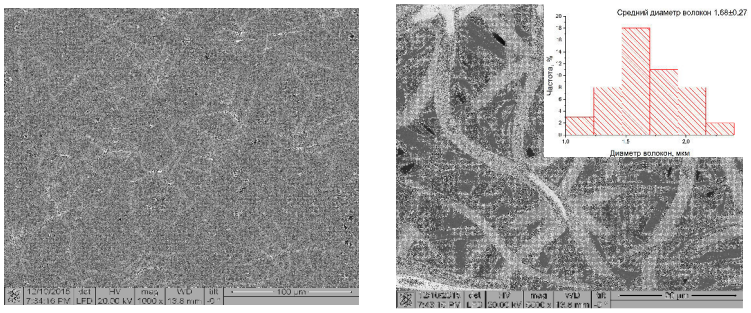
Материалы и методы. Для формирования нетканых материалов использовали 4% раствор поли-L-молочной кислоты (PLLA) PL38 (PURAC, Нидерланды) в хлороформе (ЭКРОС, Россия). Формирование нетканых материалов осуществляли методом электроспиннинга на установке NANON-01A® (Япония). Для первичной кристаллизации и избавления от остаточных растворителей образцы отжигали в вакууме при давлении 10 Па в течение 10 часов при температуре 90°C. Полученное полотно, 200×300 мм было разрезано на образцы размером 30×50 мм для дальнейшего облучения.

Модифицирование полимеров осуществлялось на импульсном электронном ускорителе ТЭУ-500 [3]. Режимы облучения были следующими: ускоряющее напряжение до 350 кВ, длительность импульса напряжения 60 нс на полувысоте, выведенная энергия электронного пучка за импульс до 180 Дж, выведенный ток пучка до 11 кА, диаметр пучка 5 см. Электронный пучок выводился из камеры через титановую фольгу толщиной 50 мкм. Образцы располагали перед выходным окном ускорителя и

облучали электронным пучком, число импульсов N задавали 1, 2, 4 и 6. Для минимального термического воздействия на полимер интервал между импульсами был 1 минуты.

Поглощенную дозу определяли по изменению оптической плотности дозиметрических пленок типа ПОР. Исследование морфологии поверхности проводилось методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе Quanta 400 FEG. Исследование кристаллической структуры образцов проводили методом рентгеноструктурного анализа (РСА) на приборе Shimadzu XRD 6000S.

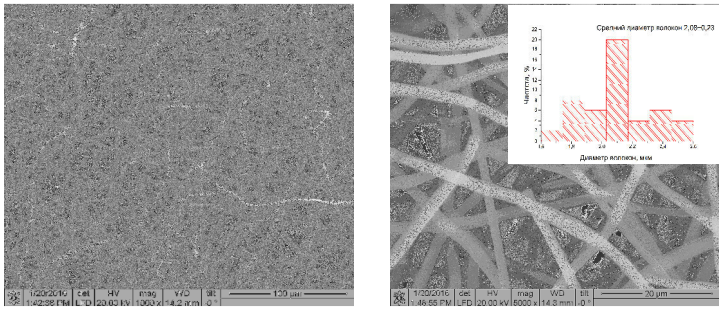
Результаты и обсуждение. На рисунке 1 представлены СЭМ изображения исходного образца



а б

Рис. 1. СЭМ изображения исходного образца при увеличении а) ×1000 и б) ×5000

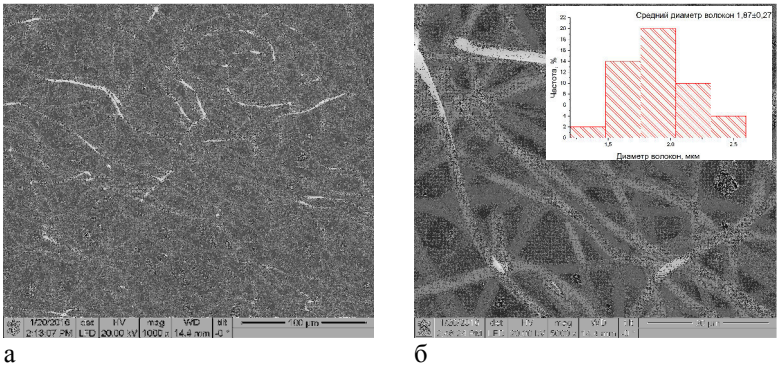
На рисунке 2 представлены СЭМ изображения образца с поглощенной дозой 139,6 кГр.



а б

Рис. 2. СЭМ изображения образца, облученного импульсным электронным пучком при увеличении а) ×1000 и б) ×5000

На рисунке 3 представлены СЭМ изображения образца с поглощенной дозой 194,4 кГр.



а б

Рис. 3. СЭМ изображения образца, облученного импульсным электронным пучком при увеличении а) ×1000 и б) ×5000

Из сравнения рисунков 1, 2 и 3 видно, что при увеличении поглощенной образцом дозы наблюдается разрушение волокон полимера. По изображениям СЭМ были построены гистограммы распределения волокон по диаметру. Из гистограмм (вставки на рисунках 1, 2 и 3) видно, что при увеличении поглощенной образцами дозы до 139,6 кГр наблюдается увеличение среднего диаметра волокон, при

дальнейшем увеличении поглощенной дозы, выше 139,6 кГр, наблюдается уменьшение среднего диаметра волокон.

На рисунке 4 представлена дифрактограмма исходных образцов и образцов, модифицированных импульсным электронным пучком.

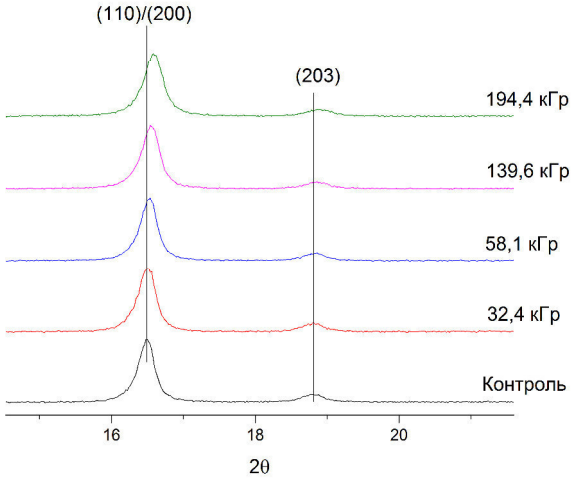


Рис. 4. Дифрактограмма исследуемых образцов при различных поглощенных дозах облучения

На рисунке 4 видно, что исходный образец был кристаллизован, о чем свидетельствуют рефлексы в области 17º и 19º, соответствующие отражению от кристаллографических плоскостей (200/100), (203). При увеличении поглощенной дозы наблюдается смещение рефлексов в область более высоких значений 2θ, что свидетельствует о перекристаллизации PLLA, обусловленной процессами сплавления полимерных кристаллитов типа α' и образования более упорядоченных кристаллитов типа α. Механизм перехода типа $\alpha' \rightarrow \alpha$ описан в работах [4, 5].

В результате работы были исследованы изменения свойств матриксов из полимолочной кислоты под действием импульсного электронного пучка. Полученные результаты свидетельствуют о перекристаллизации PLLA по механизму $\alpha' \rightarrow \alpha$. Также было обнаружено разрушение и уменьшение среднего диаметра волокон матрикса под воздействием импульсного электронного пучка.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tian H. et al. Biodegradable synthetic polymers: preparation, functionalization and biomedical application //Progress in Polymer Science. – 2012. – Т. 37. – №. 2. – С. 237-280.
2. Gunatillake P., Mayadunne R., Adhikari R. Recent developments in biodegradable synthetic polymers //Biotechnology Annual Review. – 2006. – Т. 12. – С. 301-347
3. Гончаров Д. В. Ежов В. В. Пушкарев А. И. Ремнев Г. Е. Журнал. Известия Томского политехнического университета. Выпуск № 6 / том 308 / 2005.
4. Saeidlou S., Huneault M.A., Li H., Park C.B., Poly(lactic acid) crystallization, Prog. Polym. Sci. 37 (2012) 1657 – 1677.
5. Zhang J., Tashiro K., Tsuji H., Domb A.J., Disorder-to-Order Phase Transition and Multiple Melting Behavior of Poly(L-lactide) Investigated by Simultaneous Measurements of WAXD and DSC, Macromolecules. 41 (2008), 1352-1357.

ДВОЙНОЙ ЭФФЕКТ ПАМЯТИ ФОРМЫ В МОНОКРИСТАЛЛАХ СПЛАВА CONIGA, СОСТАРЕННЫХ ПОД НАПРЯЖЕНИЕМ

И.В. Куксгаузен

Научные руководители: ст.н.с., д.ф-м.н. И.В. Киреева, профессор, д.ф-м.н. Ю.И. Чумляков

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: irbas@sibmail.com

TWO-WAY SHAPE MEMORY EFFECT IN SINGLE CRYSTALS OF CONIGA ALLOY AGED UNDER STRESS

I.V. Kuksgauzen

Scientific Supervisors: senior researcher, Dr. I.V. Kireeva, Prof., Dr. Yu.I. Chumlyakov

National research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: irbas@sibmail.com

Abstract. *On single crystals of $Co_{49}Ni_{21}Ga_{30}$ (at. %) alloy aged at 623 K for 15 min under stress with thermoelastic B2-$L1_0$ martensitic transformation the two-way shape memory effect was obtained for the first time, value and sign of its depends on direction of applied stress: along of [1 23̄] - direction the value of two-way shape memory effect ε_{tw} equal to −1,0 %, along of [3 1̄ 2] – ε_{tw}=−2,4 % and along of [210] – ε_{tw}=+1,9 %.*

Известно, что сплавы, испытывающие термоупругие мартенситные превращения (МП), могут проявлять как обычный, так и двойной эффект памяти формы (ЭПФ) [1, 2]. Двойной ЭПФ – это самопроизвольное изменение формы материала – сжатие или растяжение образца при охлаждении/нагреве в отсутствии внешних напряжений. Это уникальное свойство наблюдается при определенных условиях за счет создания в материале внутренних полей напряжений, которые приводят к ориентированному росту мартенсита охлаждения и, как следствие, к изменению формы кристалла без приложения внешней нагрузки [1, 2].

В настоящей работе двойной ЭПФ исследовали в [1̄23]- монокристаллах сплава $Co_{49}Ni_{21}Ga_{30}$ (ат. %) при деформации сжатием после создания в них внутренних полей напряжений за счет ориентированного роста частиц γ'-фазы после старения при Т=623 К, 15 мин под сжимающими напряжениями 150 МПа. Образцы для испытаний имели форму параллелепипедов $a=b\neq c$ с размерами (3х3х6)мм^3. Исследования двойного ЭПФ проводили последовательно вдоль всех граней образца – вначале вдоль оси, совпадающей с осью старения под нагрузкой: ось c – [1̄23]- направление, а затем вдоль двух других нормалей к плоскостям огранки: ось a –[3 1̄ 2]- и ось b – [210]- направление.

На рис. 1, 2 представлены результаты исследования двойного и обычного ЭПФ в [1̄23]- состаренных под нагрузкой монокристаллах сплава $Co_{49}Ni_{21}Ga_{30}$ в эксперименте при охлаждении/нагреве при различном уровне внешних сжимающих напряжений $|\sigma|_{внеш}$=0÷30 МПа, приложенных вдоль [1̄23]-,

[3$\bar{1}$2]- и [210]- направлений. Исследования ЭПФ вдоль оси, совпадающей с нормалью к ($\bar{1}$23) (рис. 1, а) и (3$\bar{1}$2) (рис. 1, б) плоскостям огранки, показали, что при охлаждении при $|\sigma|_{внеш}$=0 и 1 МПа образец самопроизвольно уменьшаться в размерах. Следовательно, в этих случаях направление внутренних полей напряжений от частиц $|\sigma|_{вн}$ совпадает с направлением внешней нагрузки $|\sigma|_{внеш}$. При нагреве размеры образца полностью восстанавливаются, и наблюдается двойной ЭПФ, величина которого равна –1,0(±0,2) % и –2,4(±0,2) % для [$\bar{1}$23]- и [3$\bar{1}$2]- направления, соответственно. При увеличении внешней нагрузки $|\sigma|_{внеш}$>3,5 МПа реализуется обычный ЭПФ. Сжатие вдоль [$\bar{1}$23]- и [3$\bar{1}$2]- направлений под $|\sigma|_{внеш}$=30 МПа приводит к равным величинам обычного ЭПФ: $\varepsilon_{ЭПФ}$=−2,4(±0,2) % (рис. 1, а, б).

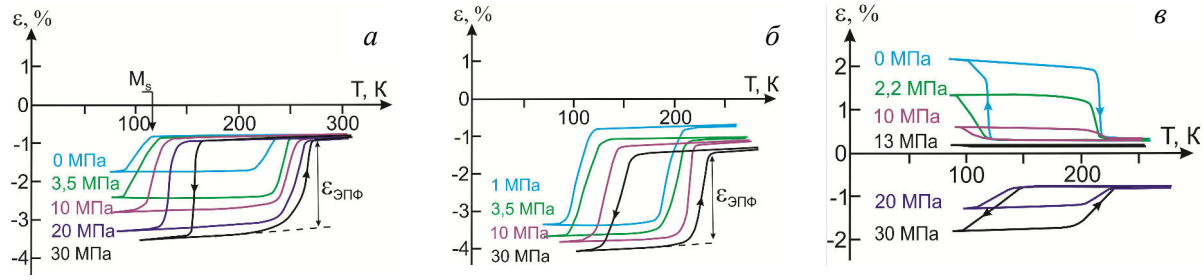


Рис. 1 ε(T) кривые для [$\bar{1}$23] - монокристаллов, состаренных при 623 К, 15 мин под нагрузкой, полученные в эксперименте при охлаждении/нагреве под сжимающими напряжениями, приложенными вдоль: а) [$\bar{1}$23] -, б) [3$\bar{1}$2] - и в) [210]-направлений

Согласно соотношению Клапейрона-Клаузиуса:

$$\frac{d\sigma_{внеш}}{dT(M_s)} = -\frac{\Delta S}{\varepsilon_0},$$

где M_s – температура прямого МП при охлаждении под нагрузкой, ΔS – изменение энтропии при $B2$-$L1_0$ МП, ε_0 – деформация решетки при $B2$-$L1_0$ МП, равенство величин $\varepsilon_{ЭПФ}$ для [$\bar{1}$23]- и [3$\bar{1}$2]- направлений определяет близкие значения $|\alpha|$=d$|\sigma|_{внеш}$/d$T(M_s)$: α[$\bar{1}$23]=0,70 МПа/К, α[3$\bar{1}$2]=0,74 МПа/К (рис. 2, а).

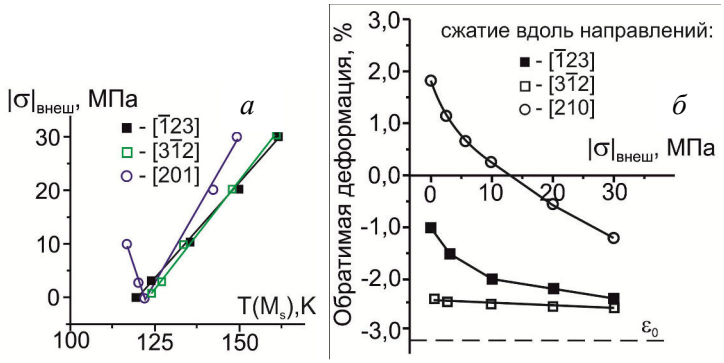


Рис. 2 Зависимость величины внешнего напряжения от температуры M_s (а) и величины обратимой деформации от приложенных внешних напряжений (б) для [$\bar{1}$23] - кристаллов, состаренных при 623 К, 15 мин под нагрузкой, при сжатии вдоль: [$\bar{1}$23] -, [3$\bar{1}$2] - и) [210]- направлений

При исследовании ЭПФ вдоль оси, совпадающей с нормалью к (210) плоскости огранки, оказалось, что при охлаждении в условиях $|\sigma|_{внеш}$=0 МПа кристалл самопроизвольно увеличивается в размерах (рис.1, в). Значит, в этом случае возникают внутренние растягивающие поля напряжений, направление которых не совпадает с направлением внешней нагрузки. При нагреве размеры образца полностью восстанавливаются, и величина двойного ЭПФ равна +1,9(±0,2) %. С увеличением $|\sigma|_{внеш}$

до 10 МПа величина ЭПФ уменьшается, и при $|\sigma|_{внеш}$=13 МПа ЭПФ не наблюдается (рис.1, в и 2, б), это свидетельствует от том, что внешние напряжения становятся равны внутренним и компенсируют друг друга. Значение 13 МПа можно считать величиной внутренних полей напряжений. При $|\sigma|_{внеш}$=20 МПа обратимая деформация меняет знак $\varepsilon_{ЭПФ}$=−0,5(±0,2)%, следовательно внешние напряжения становятся больше внутренних. При $|\sigma|_{внеш}$=30 МПа величина ЭПФ возрастает до $\varepsilon_{ЭПФ}$=−1,2(±0,2) %. В интервале $|\sigma|_{внеш}$=3,5÷30 МПа имеет место обычный ЭПФ. В данном случае наблюдается особенность изменения температуры M_s с ростом уровня внешних напряжений (рис.2, а): в интервале $|\sigma|_{внеш}$=0÷13 МПа, когда величина $\varepsilon_{ЭПФ}$ имеет положительный знак и уменьшается с ростом $|\sigma|_{внеш}$, температура M_s также уменьшается и величина α=−2,49 МПа/К. С ростом внешних напряжений выше 13 МПа, когда величина $\varepsilon_{ЭПФ}$ увеличивается и меняет знак на противоположный, температура M_s растет и угол α=1,07 МПа/К. Подобное изменение температуры M_s и величины обратимой деформации, а также изменение знака обратимой деформации при МП сообщалось ранее в [1]. Величина двойного ЭПФ в кристаллах с частицами γ'-фазы оказывается меньше теоретической величины деформации превращения при $B2$-$L1_0$ МП для $[\bar{1}23]$- и $[3\bar{1}2]$- направлений $|\varepsilon|_0$=3,2 %, для [210] – $|\varepsilon|_0$=3,8 % [3]. Частицы сами не испытывают МП, а деформируются только упруго, следовательно объем матрицы, испытывающий МП, в кристаллах с частицами уменьшается. Согласно соотношению: $\varepsilon_{tw}=\varepsilon_0\cdot(1-f)$ значение деформации превращения с учетом объема, занимаемого частицами, для $[\bar{1}23]$- и $[3\bar{1}2]$- направлений должно быть равно 2,8 %, для [210]- направления – 3,3 %. Экспериментально полученные значения величины двойного ЭПФ оказываются меньше рассчитанных. Следовательно, после старения под нагрузкой внутренних ориентированных полей напряжений от частиц оказывается недостаточно для полного разрушения самоаккомадирующей структуры мартенсита, и при $|\sigma|_{внеш}$=0÷1 МПа при охлаждении в кристаллах возникает смесь самоаккомадирующей структуры мартенсита и ориентированного варианта мартенсита. Таким образом, впервые в монокристаллах сплава $Co_{49}Ni_{21}Ga_{30}$ за счет роста ориентированного варианта частиц γ'-фазы после старения 623 К, 15 мин под сжимающей нагрузкой приложенной вдоль $[\bar{1}23]$- направления созданы условия для проявления двойного ЭПФ. Эксперименты по изменению граней образца при исследовании ЭПФ позволили оценить внутренние поля напряжений $|\sigma|_{вн}$, приводящие к появлению двойного ЭПФ, вдоль [210]- направления, которые составили 13 МПа (рис. 2, б). При сжатии вдоль $[\bar{1}23]$-, $[3\bar{1}2]$- осей оказалось, что направления внешних и внутренних напряжений совпадают, и оценить $|\sigma|_{вн}$ невозможно. Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ № 16-38-00608 и 14-08-91334 ННИО.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Panchenko E., Chumlyakov Y., Eftifeeva A. and Maier H.J. Two-way shape memory effect in ferromagnetic $Co_{35}Ni_{35}Al_{30}$ single crystals aged under stress // Scripta Materialia. – 2014. – Vol. 90–91. – P. 10–13.
2. Amengual A., Cesari E., Pons J. Characteristics of the two-way shape memory effect induced by thermomechanical cycling in Cu–Zn–Al single crystals // Journal de physique IV. – 1995. –Vol. 5. – P. 871–876.
3. Dadda J., Maier H.J., Niklasch D., Karaman I., Karaca H.E., Chumlyakov Y.I. Pseudoelasticity and cyclic stability in $Co_{49}Ni_{21}Ga_{30}$ shape memory alloy single crystals at ambient temperature // Physical metallurgy and materials science. – 2008. – Vol. 39. – Is. 9. – P. 2026–2039.

ЗАВИСИМОСТЬ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЛЁНОК УГЛЕРОДА ОТ ПАРАМЕТРОВ ИСТОЧНИКА ПИТАНИЯ

А. В. Лазарев, Д. А. Зайцев

Научный руководитель: Зав. каф. ЭФ, Ю. Н. Юрьев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: Alefantiy@gmail.com

DEPENDENCE OF MECHANICAL PROPERTIES OF DIAMOND-LIKE COATINGS ON PARAMETERS OF POWER SOURCE

A. V. Lazarev, D. A. Zaitcev

Scientific Supervisor: Head of the Department of Experimental Physics, Y. N. Yurjev

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: Alefantiy@gmail.com

***Abstract**. The necessity of research and obtaining properties of the anti-friction coatings depending on deposition parameters for the production of thin films with desired properties for various applications in science and technology.*

Введение. Благодаря уникальной комбинации механических, теплофизических, электрических, оптических и химических свойств тонкие плёнки углерода стали востребованным во многих отраслях промышленности.

Одной из форм, в которой могут быть получены углеродные покрытия, является так называемый алмазоподобный углерод. Он обладает высокими физическими, химическими и механическими характеристиками, и, как и кристаллы алмаза, применяется в качестве защитных и упрочняющих покрытий [1].

Другой аллотропной формой углерода является графит, который применяется в оптических приборах и устройствах, работающих при высоких температурах, в машиностроении [2-4]. Он же обладает очень низким коэффициентом трения, что обусловило высокий интерес к нему в качестве антифрикционного покрытия, например, в парах трения-качения или искусственных суставах.

Сегодня тонкие углеродные плёнки могут быть получены различными методами. Так основным методом получения твердых плёнок является импульсно-дуговое испарение. Однако его существенным недостатком является наличие капельной фракции, затрудняющей применение таких покрытий, например, в биомедицине.

Методы плазмохимического осаждения получают бескабельные покрытия с высокими характеристиками, но наличие горючих газов (ацетилен, метан) и высокая температура существенно сужают области применения данного способа.

Весьма перспективным в той связи выглядит использование плазмы магнетронного разряда. Распыляя углеродную мишень в среде аргона, можно получать плёнки с высокими характеристиками, без капельной фракции, с невысоким температурным воздействием на мишень. Однако свойства

магнетронных покрытий очень сильно зависит от параметров осаждения: рабочего давления, мощности разряда и т.д.

В связи с этим, целью работы является оценка влияния параметров осаждения плёнок углерода на их физические характеристики.

Материал и методика исследований. Для осаждения углеродных плёнок был использован дисковый магнетрон с диаметром мишени 90 мм. Мишень толщиной 8 мм была выполнена из графита марки МПГ-6. Остаточный вакуум составлял не менее, чем $8 \cdot 10^{-3}$ Па, рабочее давление изменялось в диапазоне 1-$2{,}5 \cdot 10^{-1}$ Па. Толщина покрытий составляла 1 мкм. Питание магнетрона производилось от источника напряжения постоянного тока (DC), а также импульсами с частотой 1 (MF1) и 100 (MF100) кГц. Физические характеристики покрытий: твердость, модуль упругости и коэффициент трения были исследованы на приборах: нанотвердомере Nano Hardness Tester NHT-S-AX-000X, высокотемпературном трибометре PC-Operated High Temperature Tribometer THT-S-AX0000.

Результаты и их обсуждение. На рисунке 1 представлена зависимость коэффициента трения от рабочего давления для различной частоты импульсов напряжения.

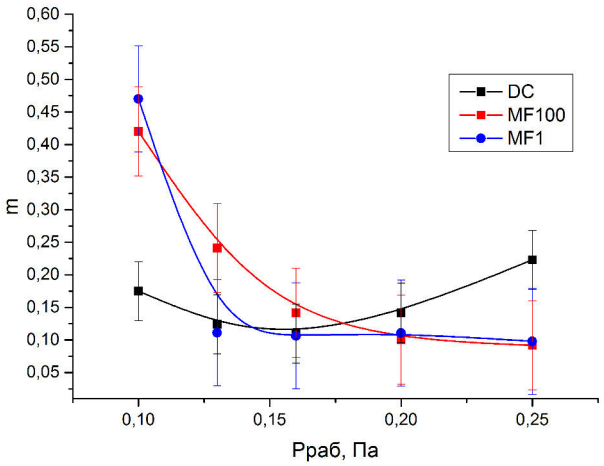


Рис. 1. Зависимость коэффициента трения от рабочего давления в камере

Видно, что с увеличением рабочего давления происходит снижение коэффициента трения. Это может быть связано с тем, что в плёнках увеличивается количество графитовых связей, а также происходит изменение структуры покрытий.

Отличие коэффициентов трения от частоты следования импульсов между образцами заметно при низком рабочем давлении в камере 0,1 Па. Плёнки, полученные с помощью импульсных источников питания, имеют более высокий коэффициент трения. Затем по мере увеличения давления разница в коэффициентах трения становится минимальной. Скорее всего, это следствие более высокой энергии частиц, обеспечиваемой импульсными блоками питания, что приводит к изменению структуры покрытия. По мере увеличения давления разница в энергиях импульсного источника и источника постоянного тока нивелируется.

На рисунках 2 и 3 показаны зависимости модуля упругости и твердости углеродных плёнок от рабочего давления для различных типов питания.

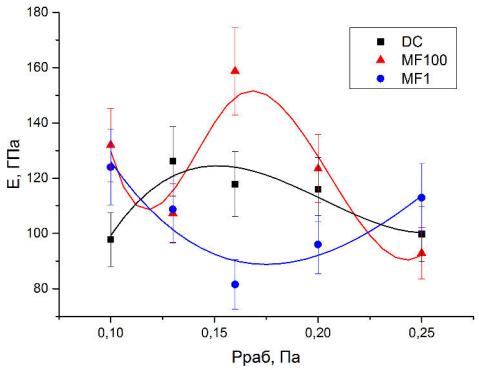


Рис. 2. Зависимость модуля упругости от рабочего давления в камере

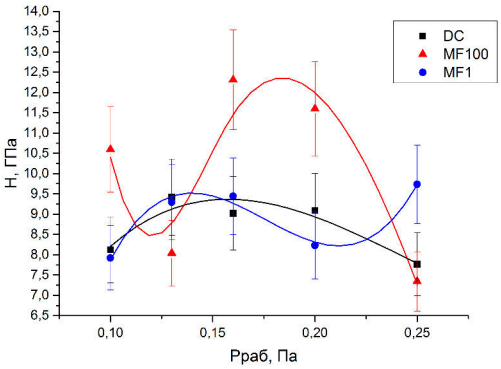


Рис. 3. Зависимость твердости от рабочего давления в камере

В целом необходимо отметить, что полученные покрытия являются достаточно мягкими, что, в общем-то, характерно для магнетронных плёнок. Наиболее твердые покрытия для всех типов источников питания были получены в диапазоне давлений 0,12 – 0,2 Па. При этом использование источника питания с частотой 100 кГц приводит к значительному повышению твердости относительно низкочастотных блоков питания. Это может быть связано с тем, что более высокоэнергетические частицы, полученные с помощью такого источника, обеспечивают более плотную структуру покрытий. Эти же покрытия имеют более высокий модуль упругости.

Вывод. Были получены покрытия при различных режимах работы источника питания. Из экспериментальных данных видно, что параметры осаждения тонких пленок, а именно рабочее давление в камере и частоты питающего напряжения, оказывают существенное влияние на свойства углеродных плёнок. Покрытия с наибольшей твердостью и модулем упругости были получены в диапазоне давлений 0,12-0,2 Па, они же обладали минимальным коэффициентом трения около 0,1. Использование источника питания с частотой импульсов 100 кГц позволяет получать более твердые покрытия относительно постоянного тока и частоты 1 кГц.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вавилов В. С. Свойства алмазов и алмазных пленок// УФН. 1995. Т.165.№9. С.1102-1103.
2. Уббелоде А. Р. Графит и его кристаллические состояния/ Уббелоде А.Р., Льюис Ф.А.// М.:Мир. 1965. 281с.
3. Фиалков А. С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе/ Фиалков А.С. // М.: Аспект Пресс. 1997. 718с.
4. Нагорный В. Г. Свойства конструкционных материалов на основе углерода/В. Г. Нагорный, А. С. Котосонов, В. С. Островский, Дымов Б. К., Лутков А.И., Ануфриев Ю. П., Барабанов В. Н., Белогорский В. Д., Кутейников А. Ф., Виргильев Ю. С., Соккер Г. А.// Под ред. В. П. Соседова /Справочник - М.: Металлургия. 1975. 336с.

СОРБЦИЯ КИСЛОРОДА В СПЛАВЕ Ti_3Al

А.М. Латышев[1], А.В. Бакулин[1,2], С.Е. Кулькова[1,2]

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. С.Е. Кулькова

[1] Национальный исследовательский Томский государственный университет,

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

[2] Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

Россия, г.Томск, пр. Академический, 2/4, 634055

E-mail: vasp_viena@mail.ru

OXYGEN SORPTION IN Ti_3Al ALLOY

A.M. Latyshev[1], A.V. Bakulin[1,2], S.E. Kulkova[1,2]

Scientific Supervisor: Prof., Dr. S.E. Kulkova

[1] Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

[2] Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS,

Russia, Tomsk, Akademichesky str., 2/4, 634055

E-mail: vasp_viena@mail.ru

Abstract. *Sorption of oxygen atom in the bulk alloy as well as on the stoichiometric (0001) surface of Ti_3Al alloy are investigated by the projector augmented wave method within the generalized gradient approximation for the exchange correlation functional. The preferable sites for oxygen sorption were determined. In the bulk alloy oxygen prefers to be absorbed in octahedral site formed by six Ti atoms. The H1-position in the center of Ti triangle and above Ti subsurface atom demonstrates the highest adsorption energy of O atom on (0001) surface. It was shown that oxygen prefers the Ti-rich environments on the surface and in bulk alloy.*

Сплавы на основе титана широко используются в современных отраслях промышленности, таких как аэрокосмическая, автомобильная, судостроительная и другие. Несмотря на то, что разработка титановых сплавов началось в конце 40-х годов XX века, до сих пор остается актуальной проблема низкой коррозийной стойкости таких сплавов при высоких температурах. В настоящее время одними из наиболее перспективных сплавов считаются алюминиды титана. Экспериментальные исследования [1, 2] показывают, что низкая коррозионная стойкость таких сплава при высоких температурах обусловлена ростом на поверхности смешанных слоев оксидов титана и алюминия. Известно, что сплавы на основе Ti_3Al и TiAl имеют ряд преимуществ по сравнению с другими Ti-сплавами: больший модуль упругости, меньшую плотность, лучшие механические свойства при высоких температурах, повышенную жаростойкость [3]. Наиболее изученным в настоящее время является сплав γ-TiAl, в то время как значительно меньшее внимание в литературе уделялось сплаву Ti_3Al. В этой связи, целью настоящей работы является изучение сорбции кислорода в объеме и на поверхности (0001) сплава Ti_3Al.

Расчеты атомной и электронной структуры объемного сплава Ti_3Al, а также поверхности (0001) проводились методом проекционных присоединенных волн [4], реализованным программным кодом

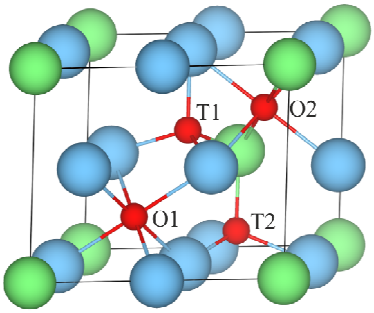


Рис. 1. Позиции сорбции кислорода в объеме сплава $TiAl_3$

VASP [5] с обобщенным градиентным приближением [6] для обменно-корреляционного функционала. Максимальная энергия базисного набора плоских волн была равна 600 эВ.

Как видно из рис. 1, в объеме сплава Ti_3Al существует по два типа октаэдрических (O) и тетраэдрических (T) позиций. Проведенные расчеты показали, что O1-позиция, образованная шестью атомами титана, является наиболее предпочтительной для абсорбции кислорода (таблица 1), тогда как при замене двух атомов титана на алюминий (O2-позиция) энергия адсорбции (E_{ads}) понижается на 1.54 эВ. Меньшие значения энергии абсорбции найдены для тетраэдрических позиций. Необходимо отметить, что в O1-позиции длина связи кислорода с ближайшими атомами титана несколько превышает значение длины связи в O2-позиции, в то время как O1-позиция является наиболее обогащенной титаном, что и объясняет ее предпочтительность. Отметим, что аналогичная тенденция была обнаружена для сплава γ-TiAl [7].

Таблица 1

Энергии сорбции кислорода (E_{abs}) в объеме сплава Ti_3Al, а также длины связей (d) кислорода с ближайшими атомами титана и алюминия

Позиции	O1	O2	T1	T2
E_{abs}, эВ	6.22	4.68	4.58	3.77
d (Ti-O), Å	2.10	2.08	1.95	1.90
d (Al-O), Å	–	2.09	1.90	1.92

Поскольку сплав Ti_3Al имеет гексагональную структуру $D0_{19}$ (рис. 1), то наиболее интересным представляется базальная плоскость (0001) стехиометрического состава. На рис. 2 показаны позиции, в которых рассматривалась адсорбция кислорода.

В таблице 2 приведены рассчитанные значения энергий адсорбции для рассмотренных позиций. Символами T, T2 и H обозначены позиции над поверхностными, подповерхностными атомами, а также ямочные позиции, соответственно. Видно, что кислород предпочитает адсорбироваться в H1-позиции находящейся в центре титанового треугольника, тогда как второй по предпочтительности является $T2_{Al}$-позиции в центре титанового треугольника над атомом алюминия второго слоя. В последнем случае энергия адсорбции лишь на 0.13 эВ меньше. Наименьшее значение энергии адсорбции кислорода отмечается в вершинной T_{Al}-позиции над атомом алюминия поверхностного слоя.

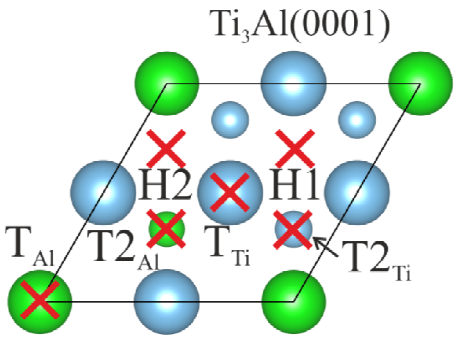


Рис. 2. Позиции адсорбции кислорода на поверхности $Ti_3Al(0001)$ сплава

Таблица 2

Энергия адсорбции кислорода (E_{ads}) на поверхности $Ti_3Al(0001)$

Позиции	H1	H2	T_{Ti}	T_{Al}	$T2_{Ti}$	$T2_{Al}$
E_{ads}, эВ	6.64	5.70	5.67	2.88	5.61	6.51

На рис. 3 представлены локальные плотности электронных (ПЭС) состояний кислорода, а также поверхностных (*S*) и подповерхностных (*S*-1) атомов титана и алюминия для двух наиболее предпочтительных позиций для сорбции на поверхности $Ti_3Al(0001)$. При адсорбции кислорода в H1-позиции кислород преимущественно взаимодействует с поверхностными атомами титана, что приводит к изменению их локальные ПЭС. Интересно, что электронные состояния поверхностного атома алюминия также значительно изменяются (рис. 3). Поскольку расстояние между адсорбированным кислородом и атомом алюминия слишком велико для прямого взаимодействия (3.51 Å), то это изменение обусловлено гибридизацией состояний алюминия с состояниями титана. При адсорбции в H2-позиции (рис. 3) кислород уже напрямую взаимодействует как с атомами титана, так и атомом алюминия на поверхности.

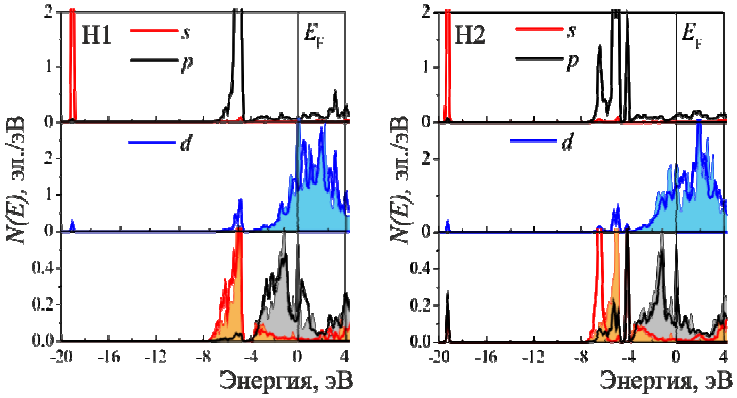


Рис. 3. Локальные ПЭС кислорода, а также поверхностных (S) и подповерхностных (S-1) атомов. Заливкой показаны ПЭС атомов на поверхности без адсорбата

Таким образом, как на поверхности, так и в объеме сплава кислород предпочитает образовывать связь в титан-обогащенных позициях, а выявленные тенденции в изменении атомной и электронной структуре согласуются с обнаруженными ранее для сплава γ-TiAl [7].

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14-02-91150_ГФЕН

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lang, C., Schütze, M. TEM investigation of the early stages of TiAl oxidation // Oxidation of Metals. – 1996. – V 46. – P. 255–285.
2. Schmitz-Niederau, M., Schütze, M. The Oxidation Behavior of Several Ti-Al Alloys at 900ºC in Air // Oxidation of Metals. – 1999. – V. 52. – P. 225–240.
3. Froes, F. H., Suryanarayana, C., Eliezer D. Synthesis, properties and applications of titanium aluminides // J. Mater. Sci. 1992. V. 27. P. 5113– 5140.
4. Blöchl, P. E. Projector augmented-wave method // Phys. Rev. B. – 1994. – V. 50. – P. 17953–17979.
5. Kresse, G., Hafner, J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals // Phys. Rev. B. – 1993. – V. 47. – P. 558–561.
6. Perdew, J. P., Burke, K., Ernzerhof, M. Generalized gradient approximation made simple // Phys. Rev. Lett. – 1996. – V. 77. – P. 3865–3868.
7. Кулькова С. Е., Бакулин А. В., Ху Ц. М., Янг Р. Теоретическое изучение сорбции и диффузии кислорода в объёме и на поверхности сплава γ-TiAl // ЖЭТФ. – 2015. – V. 147 – P. 292–304.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОКРЫТИЯ TiO_2 НА ОБРАЗЦАХ ИЗ ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ1-0

Ли Цзяи

Научные руководители: доцент, к.т.н. Е.Н. Степанова; доцент, к.ф.-м.н. Н.С. Пушилина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: lijiayi2686@gmail.com

INVESTIGATION OF COATING TiO_2 ON SAMPLE OF TITANIUM ALLOY VT1-0

Li Jiayi

Scientific Supervisors: Ass. Prof., PhD E.N. Stepanova; Ass. Prof., PhD N.S. Pushilina

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: lijiayi2686@gmail.com

***Abstract**. In the study properties of TiO_2 coatings on titanium alloy VT1-0 caused by vacuum-arc plasma-assisted method were studied. It has been found that the protective coating significantly improves the surface hardness of the titanium alloy. At the same time hydrogenation virtually does not effect on the hardness. After hydrogenation of coated titanium alloy substantially all the hydrogen is retained in the coating.*

Титан и его сплавы стали незаменимым материалом во многих областях промышленности [1]. Благодаря малому удельному весу, высокой прочности и коррозионной стойкости титан является ценным авиационным материалом, он также используется в химической промышленности. При освоении производства титана и его сплавов возникли трудности, связанные с водородной хрупкостью, приводящей к преждевременному разрушению деталей. Несмотря на определенные успехи в борьбе с водородной хрупкостью, полностью проблема титан-водород не решена. Для решения данной проблемы применяют различные методы. Одним из эффективных способов повышения эксплуатационных характеристик конструкционных материалов (износостойкости, коррозионной стойкости, сопротивляемости окислению, усталостной прочности) является нанесение защитных покрытий. Исходя из этого, целью данной работы является исследование свойств покрытия TiO_2 на образцах из титанового сплава ВТ1-0.

Материал и методы исследования. В качестве материла исследования был использован титановый сплав ВТ1-0. Образцы представляли собой прямоугольные пластины размером 20x20x1 мм. Нанесение покрытий TiO_2 производилось вакуумно-дуговым плазменно-ассистированным методом на ионно-плазменной установке «ТРИО-М» [2]. Исследование влияния покрытий на поглощение водорода титановым сплавом проводилось на установке «Gas Reaction Controller». Наводороживание осуществлялось из газовой среды при температуре 450 °C и давлении 2 атм, 160 минут. Шероховатость поверхности образцов определяли на приборе HOMMEL TESTER T1000. Измерение твердости образцов проводилось на микротвердомере MICROHARDNESS TESTER HV-1000 при нагрузке на индентор 300 г. Твёрдость рассчитывалась по формуле: $HV=1.8544F/d^2$. Исследование элементного состава образцов

проводилось методом оптической спектроскопии высокочастотного тлеющего разряда на приборе Profiler2. Данный метод основан на распылении поверхности образца под воздействием ионов аргона.

Результаты и их обсуждение. В таблице 1 представлены значения шероховатости поверхности образцов до и после шлифования.

Таблица 1

Параметры шероховатости поверхности сплава ВТ1-0 до нанесения покрытий

	Ra, мкм	Описание
1	0.22	До шлифовки
2	0.07	После шлифовки
3	0.06	

Результаты исследования твердости образцов в зависимости от вида обработки поверхности приведены в таблице 2.

Таблица 2

Параметры твердости материала сплава ВТ1-0 в исходном состоянии

Образцы	Нагрузка, кг	Диагональ d_1, мм	Диагональ d_2, мм	Диагональ d_3, мм	HV, единицы измерения
Исходный	0.3	0.059	0.060	0.061	154±20
После нанесения TiO_2	0.3	0.0515	0.0505	0.0522	210±20
После нанесения TiO_2 и насыщения водородом	0.3	0.054	0.056	0.055	184±20

Установлено, что защитные покрытия значительно повышает твердость поверхности титанового сплава. В тоже время наводороживание практически не влияет на величину твердости.

Распределение элементов в образцах с нанесенными защитными покрытиями представлено на рисунках 1–3.

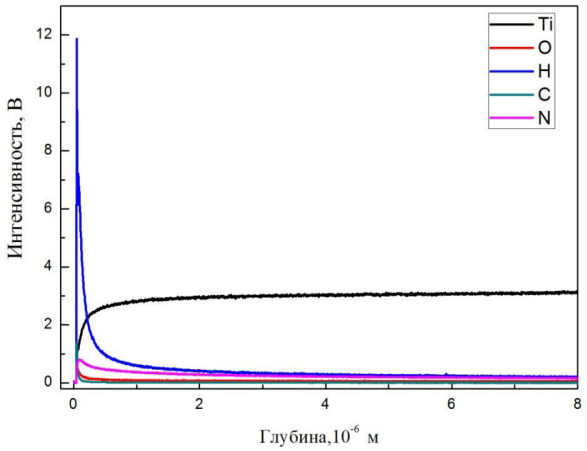


Рис. 1. Исследование элементного состава сплава ВТ1-0 до наводороживания

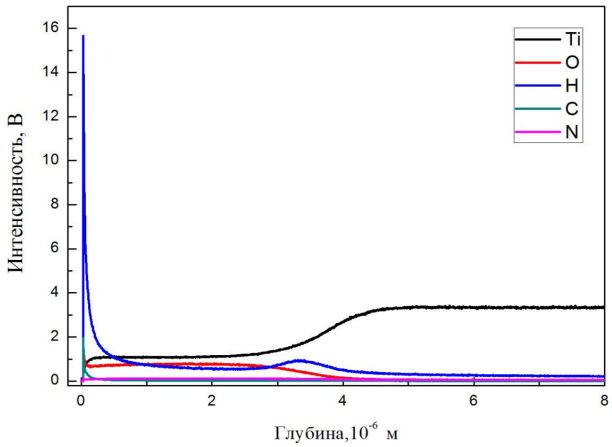


Рис. 2. Исследование элементного состава сплава ВТ1-0 после нанесения покрытия

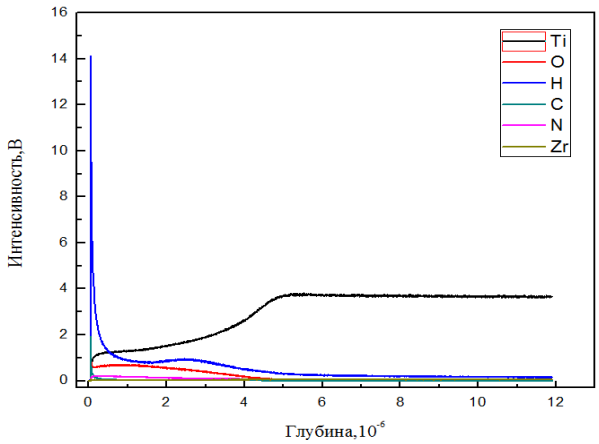


Рис. 3. Исследование элементного состава сплава ВТ1-0 после нанесения покрытия и наводороживания

Согласно проведенным исследованиям было показано, что толщина покрытий составила ~ 4 мкм. После наводороживания титанового сплава с покрытием практически весь водород задерживается в покрытии.

Выводы

1. Защитные покрытия значительно повышает твердость поверхности титанового сплава. В тоже время наводороживание практически не влияет на величину твердости.

2. Согласно проведенным исследованиям толщина покрытий составила ~ 4 мкм. После наводороживания титанового сплава с покрытием практически весь водород задерживается в покрытии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рахманкулов М М. Металлургия стратегических металлов и сплавов / М. М. Рахманкулов. – Москва: Теплотехник, 2008. – 504 с.
2. Shugurov V.V., Kalushevich A.A., Koval N.N., Denisov V.V., Yakovlev V.V. Automated vacuumion-plasma installation // Изв. Вузов. Физика. – 2012. – № 12/3. – С. 118-122.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ВОДОРОДА НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОМ НАСЫЩЕНИИ

Ю.В. Ли[1], А.В. Бочкарёва[2,3], А.Г. Лунёв[2,3]

Научный руководитель: д.ф.-м.н. Баранникова С.А.[1,2]

[1]Томский государственный университет

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

[2]Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

Россия, г.Томск, пр. Академический, 2/4, 634055

[3]Национальный исследовательский Томский политехнический университет

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

E-mail: jul2207@mail.ru

STUDY OF HYDROGEN CONCENTRATION EFFECT ON MECHANICAL PROPERTIES OF ELECTRICALLY SATURATED STAINLESS STEEL

Yu.V. Li[1], A.V. Bochkareva[2,3], A.G. Lunev[2,3]

Scientific Supervisor: Dr. S.A. Barannikova[1,2]

[1]Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

[2]Institute of Strength Physics and Materials Science, SB RAS, Russia, Tomsk, Akademicheskii pr., 2/4, 634055

[3]Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: jul2207@mail.ru

Abstract. *The effect of hydrogen on the mechanical properties of high chromium stainless steel was investigated. The experimental studies were performed for the test samples of stainless steel subjected to electrolytic hydrogenation in a three electrode electrochemical cell at a controlled constant cathode potential during 6, 12 and 24 hours. For each specimen a stress-strain curve was obtained and mechanical properties such as yield stress, tensile strength and rupture elongation were determined. It was found that the mechanical properties are effected adversely by hydrogen. In the case of counterpart hydrogenated for 24 h fracture occurs in the absence of necking.*

В настоящее время большое внимание уделяется вопросам изучения надежности и долговечности использования высоколегированных конструкционных сплавов на основе железа в присутствии агрессивных сред. Известно, что сплавы на основе железа являются в достаточной степени распространенными и относительно недорогими, при этом они обладают оптимальным соотношением прочностных и пластических свойств, необходимых при изготовлении ответственных конструкций. Вопросы изучения поведения металла в присутствии вредного влияния водорода наиболее актуальны в связи с использованием высоколегированных сталей для нужд ядерной и водородной энергетики с целью прогнозирования поведения материала в сложнонапряженном состоянии, определения запаса пластичности и особенностей разрушения [1-3].

В работе исследована высокохромистая сталь мартенситного класса марки 40Х13 (0,4 %C, 0,6 %Si, 0,55 %Mn, 12,5 %Cr), которая обладает высокой коррозионной стойкостью на воздухе. Для повышения прочностных характеристик поставляемого проката необходима дополнительная термообработка в виде закалки при Т=1320К и последующего отпуска при Т=900К. В процессе закалки формируется мартенситная структура с полным растворением карбидов железа, а при последующей термообработке формируется сорбит отпуска [4].

Насыщение образцов ионами водорода осуществляли в трехэлектродной электрохимической ячейке из 1N раствора H_2SO_4 с добавлением тиомочевины в качестве катализатора при Т=323К и при постоянном контролируемом потенциале U= – 500 мВ в течение 6, 12 и 24 часов [3]. Определение концентрации водорода в образце осуществлялось с использованием анализатора водорода RHEN602. Механические испытания образцов в форме двойной лопатки с размерами рабочей части 50×10×2 мм проводились сразу же непосредственно после изъятия образца из электрохимической ячейки, при комнатной по схеме одноосного растяжения со скоростью $6{,}67\times10^{-5}$ $с^{-1}$ на испытательной машине LFM-125.

Кривые нагружения исследуемых образцов в исходном термообработанном состоянии и после насыщения образцов водородом представлены на рис.1.

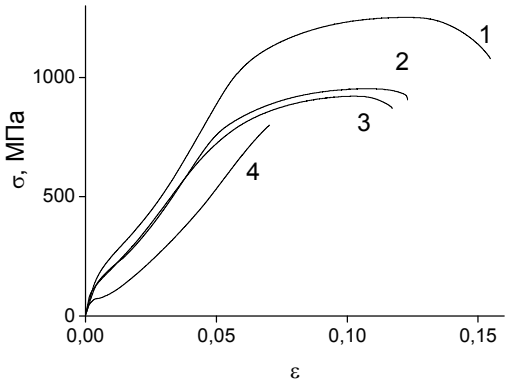


Рис.1. Кривые нагружения стали 40Х13 в исходном состоянии после термообработки (1) и после электролитического насыщения водородом в течение 6 часов (2), 12 часов (3) и 24 часов (4).

Из рисунка видно, что насыщение водородом образца в электрохимической ячейке привело к значительному изменению прочности и пластичности исследуемого сплава. Предел текучести σ_T, временное сопротивление разрыву σ_B и общее удлинение до разрыва δ уменьшились по сравнению с исходным термообработанным состоянием на 17%, 24% и 20% соответственно, см. Таблицу 1. Увеличение времени насыщения водородом приводит к тому, что характер разрушения изменился от вязкого к хрупкому. На диаграмме нагружения образца макроскопическая шейка разрушения отсутствует.

Таблица 1

Механические свойства стали 40Х13 при различной обработке

	Время воздействия водорода, ч.	C_H, ppm	$\sigma_т$, МПа	σ_B, МПа	δ, %
1	0	0	209	1252	12,7
2	6	17	171	952	9,6
3	12	30,9	135	920	10,1
4	24	35,1	71,6	797	4,8

Зависимость механических свойств исследуемой стали от концентрации водорода в образце представлены на рис. 2.

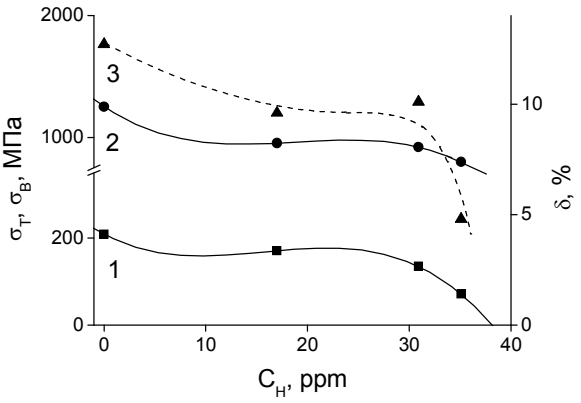


Рис.2. Зависимость механических свойств стали 40Х13 от концентрации водорода: 1 – предел текучести (σ_T, МПа), 2 – временное сопротивление разрушению (σ_B, МПа), 3 – общее удлинение образца до разрыва (δ, %).

В настоящей работе показано влияние времени насыщения водородом высокохромистой нержавеющей стали мартенситного класса электролитическим методом на механические характеристики, такие как предел текучести, предел прочности и относительное удлинение до разрыва. Показано, что насыщение водородом в течение 6 часов уже в значительной степени влияет на свойства стали по сравнению с исходным термообработанным состоянием. Дальнейшее увеличение концентрации водорода в материале приводит не только к снижению его прочностных и пластических свойств, но также меняет характер разрушения от вязкого к хрупкому.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований Государственной академии наук в 2015-2020 гг. и гранта РФФИ №16-08-00385-а

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Агеев В.Н., Бекман И.Н., Бурмистрова О.Н. и др. Взаимодействие водорода с металлами. – М.: Наука, 1987. – 296 с.
2. Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В. Коррозия и защита от коррозии. – М.: Физматлит, 2002. – 335 с.
3. Баранникова С.А., Надежкин М.В., Мельничук В.А., Зуев Л.Б. О локализации пластической деформации растяжения монокристаллов аустенитной стали, электролитически насыщенных водородом // Письма в ЖТФ. – 2011. – Т. 37. – №. 17. – С. 9–17.
4. Данилов В.И., Орлова Д.В., Зуев Л.Б., Шляхова Г.В. Характер локализации пластической деформации и разрушение высокохромистой стали мартенситного класса // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2009. – Т. 52. – № 5. – С. 78–84.

ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДА НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТИТАНОВОГО СПЛАВА Ti-6Al-4V

Лю Цан

Научный руководитель: доцент, к.т.н. Е.Н. Степанова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: gang.liu@mail.ru

EFFECT OF HYDROGEN ON THE STRUCTURAL AND PHASE STATE AND MECHANICAL PROPERTIES OF TITANIUM Ti-6Al-4V ALLOY

Liu Gang

Scientific Supervisor: Ass. Prof., Ph.D. E.N. Stepanova

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: gang.liu@mail.ru

***Abstract**. Effect of hydrogen and electron beam exposure on the structural and phase state of the fine- and ultrafine-grained structure of two-phase (alpha + beta) titanium Ti-6Al-4V alloy was investigated by the methods of electron microscopy and X-ray diffraction analysis. Structural and phase state and mechanical behavior (microhardness) of the fine- and ultrafine-grained titanium Ti-6Al-4V alloy was shown to be affected after hydrogenation.*

Двухфазные титановые сплавы составляют около 90 % используемых в настоящее время в промышленности сплавов титана. Например, сплавы титана являются очень важными материалами в области медицины и аэрокосмической промышленности [1]. Одним из ценных свойств титана также является его биологическая совместимость с живой тканью, поэтому титан и его сплавы (например, ВТ6 и ВТ14) считаются идеальными материалами для протезирования. Сочетание высокой удельной прочности и практически идеальной совместимости титана и его сплавов с тканями человеческого организма делает их наиболее перспективным материалом для изготовления протезов (замена костей), имплантатов.

Механические свойства этих сплавов существенно зависят от микроструктуры и фазового состава. Эффективным способом повышения механических свойств титановых сплавов указанного типа, в том числе и сверхпластичных, является измельчение зерна [2]. Кроме того, известно [2], что формирование в титановых сплавах методами интенсивной пластической деформации (ИПД) ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры приводит к повышению их механических свойств при комнатной температуре и снижению температурного и повышению скоростного интервалов проявления сверхпластичности.

Материал и методы исследования. В качестве материала исследования в данной работе был использован двухфазный (α + β) титановый сплав Ti-6Al-4V марки ВТ6. Образцы сплава в исходном мелкозернистом состоянии были предварительно подвергнуты часовому отжигу при температуре 1023 K. В исходном мелкозернистом (МЗ) состоянии сплав Ti-6Al-4V имеет негомогенную структуру,

состоящую из однофазных α и двухфазных α + β областей. Однофазные α области размерами 10–40 мкм, как правило, окружены двухфазными областями. В однофазных областях наблюдается зеренная структура размерами d = 3–5 и 7–10 мкм в продольном и поперечном направлении, соответственно.

УМЗ зеренно-субзеренная структура со средним размером элементов зеренно-субзеренной структуры 0,29 мкм была получена методом прессования со сменой оси деформации и постепенным понижением температуры в интервале температур 873–853 К в ИФПМ СО РАН [3].

Образцы сплава были наводорожены до концентрации 0,05 % (здесь и далее, концентрация водорода указана в массовых процентах) (при 823 К и 2 атм) с использованием автоматического комплекса Gas Reaction Controller. Полученная концентрация водорода в образцах была измерена с помощью анализатора водорода RHEN 602. Дегазацию водорода проводили путем облучения электронным пучком (энергия 30кэВ, ток на образце 113 мкА, температура на образце ~550 °С).

Объемные доли и параметры решетки определяли с точностью ±1% и 0.0001 нм, соответственно, методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 в излучении Cu-K_α. Микротвердость полученных образцов измеряли с помощью микротвердомера HV1000 методом Виккерса.

Экспериментальные результаты и их обсуждение. Рентгеноструктурные исследования показали, что в сплаве Ti-6Al-4V в исходном МЗ состоянии наблюдается текстура в направлении [002] с коэффициентом Марча-Долласа 0,6741 (рис. 1). Параметры решетки и объемная доля фаз МЗ сплава приведены в табл. 1.

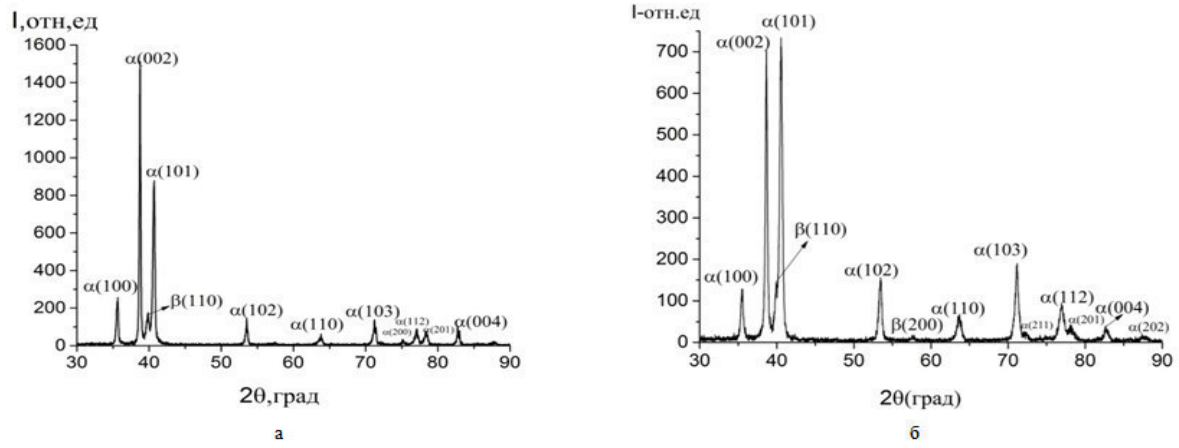


Рис. 1. Участок дифрактограммы образца сплава Ti-6Al-4V: а – в исходном МЗ состоянии; б – в исходном УМЗ состоянии

Формирование УМЗ структуры приводит к изменению объемных долей α и β фаз, уменьшению параметров решетки α фазы и перераспределению интенсивности рефлексов (101) и (002) α фазы (табл. 1). Это свидетельствует о том, что в результате прессования текстура в направлении [002] исчезает.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа при наводороживании МЗ сплава Ti-6Al-4V до концентраций 0,0215 и 1,25 % текстура в направлении [002] сохраняется. При этом при наводороживании до концентрации ~1 % в образцах сплава в обоих состояниях наблюдаются выделения гидридов. Например, в УМЗ сплаве Ti-6Al-4V обнаруживаются гидриды $TiH_{1.5}$, рефлексы которых (111), (200) и (311) накладываются на рефлексы (100), (101) и (103) α фазы титана, соответственно (табл. 1). В то же время

часть водорода находится в твердом растворе в β фазе титана. На это указывает увеличение параметра решетки β фазы в сплаве Ti-6Al-4V-1,72H после прессования по сравнению с исходным УМЗ состоянием (табл. 1).

Таблица 1

Фазовый состав и параметры решетки сплава Ti-6Al-4V в МЗ и УМЗ состояниях

Состояние	Фазовый состав	Параметры решетки		
		a_α, нм	c_α, нм	a_β, нм
МЗ	97,8 об.% α +2,2 об.% β	0,29263	0,46833	0,31516
УМЗ	95 об.% α + 5 об.% β	0,29207	0,46555	0,31836
МЗ +0,0215H	98 об.% α + 2 об.% β	0,28786	0,46891	0,31558
УМЗ +0,035H	93 об.% α + 7 об.% β	0,29223	0,46601	0,32527
УМЗ +1,72H	49,4 об.% α+50,6 об.%$TiH_{1,5}$	0,29144	0,46633	–

Измерения микротвердости образцов сплава в различных состояниях показали, что микротвердость сплава Ti-6Al-4V в МЗ состоянии после отжига меньше, чем образца сплава Ti-6Al-4V в исходном МЗ состоянии. Облучение и наводороживание до низкой (0,0215 мас. %) концентрации приводит к уменьшению микротвердости, в то время как после наводороживания до высокой концентрации (1,25 мас. %) микротвердость увеличивается. Это может быть связано с изменением соотношения объемных долей α и β фаз при наводороживании до различных концентраций, а также выделением гидридов.

Наводороживания сплава Ti-6Al-4V в УМЗ состоянии до низкой (0,035 мас.%) и высокой концентрации (1,72 мас.%) приводит к увеличению микротвердости по сравнению со сплавом Ti-6Al-4V в исходном УМЗ состоянии. Однако после облучения микротвердость УМЗ сплава Ti-6Al-4V уменьшается. Это может быть обусловлено уменьшением в процессе облучения концентрации водорода до значений, близких к техническим стандартам для данного сплава, и изменением объемных долей α и β фаз состояний.

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. Salishchev G.A., Galeev R.M., Malysheva S.P., Zherebtsov S.V., Mironov S.Yu., Valiakhmetov O.R., and Ivanisenko E.I. Formation of submicrocrystalline structure in titanium and titanium alloys and their mechanical properties // Metal Sci. Heat Treat., 2006, vol. 608, pp. 63–69.
3. Лю Цан. Исследование влияния водорода на структурно-фазовое состояние титанового сплава Ti-6Al-4V // Перспективы развития фундаментальных наук [Электронный ресурс]: сборник трудов XII Международной конференция студентов и молодых ученых (Томск, 21–24 апреля 2015 г.) / Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2015. - С. 169-171.

РАДИАЦИОНО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПЛЕНОК ПВДФ

Люй Цзиньчжэ
Научный руководитель: ассистент каф. общей физики Н.А. Дуброва
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: lyuy2016l@mail.ru

RADIATION-CHEMICAL MODIFICATION OF PVDF FILMS

Lv Jinzhe
Scientific Supervisor: N.A. Dubrova
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: lyuy2016l@mail.ru

Abstract. *High molecular weight organic polymer polyvinylidene fluoride (PVDF) with its excellent chemical stability, radiation resistance, stain resistance, heat resistance and easy film formability and acclaimed. However, due to the low surface energy of PVDF, a hydrophilic membrane prepared out of the poor, a strong hydrophobic, membrane separation process, susceptible to contamination so that the film is reduced water production. Modification of the membrane material is the fundamental way to solve the problem of membrane fouling. In this paper, in order to improve PVDF ultrafiltration membrane membrane was modified. Due to the fact that the sulfonic acids are good hydrophobes modification of PVDF was investigated by initiating grafting α particles of styrene in the film, followed by sulfonation. In experiment received membrane with a good exchange capacity*

Полимерные протонопроводящие мембраны, используемые в низкотемпературных электрохимических устройствах должны обладать высокой протонной проводимостью, химической стойкостью к окислителям и механической прочностью, а также достаточным влагосодержанием. Одним из существующих на сегодняшний день способов получения подобных мембран является модифицирование фторсодержащего полимера поливинилиденфторида (ПВДФ) путем радиационно-химической прививки стирола с последующим сульфированием. Полимер ПВДФ выбран ввиду его прочности, хорошей термической стабильности и химической стойкости [1].

В настоящей работе представлены результаты исследования радиационно-химической прививки стирола к пленке ПВДФ. Исследовалось влияние на степень прививки флюенса α-частиц, а также влияние флюенса α-частиц на степень сульфирования в облученных образцах ПОМ. Предполагается что синтезированные с применением радиационно- химической технологии мембраны из полимера ПВДФ

будут потенциальными кандидатами на высокопроизводительную функциональную протонообменную мембрану для топливных элементов [2].

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Образцы пленок фторопласта–2М (модифицированный поливинилиденфторид) толщиной 20 мкм помещались в специальные камеры с раствором стирола с толуолом в пропорции 2:1. Затем образцы облучались α-частицами с энергией 27 МэВ на ускорителе Р-7М ФТИ ТПУ. Степень прививочной полимеризации определялась гравиметрически. На рис.1 представлена зависимость степени прививки стирола от флюенса α-частиц .

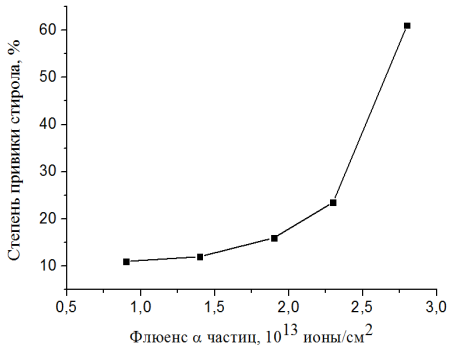


Рис. 1. Зависимость степени прививки стирола от флюенса α-частиц

Из графика видно, что степень полимеризации стирола возрастает с увеличением флюенса α-частиц (времени облучения α-частиц), что можно объяснить образованием большего количества свободных радикалов, способных участвовать в реакции присоединения мономера стирола к матрице полимера и увеличивающихся с увеличением времени облучения α-частиц.

После радиационной прививки стирола проводилось сульфирование образцов. Сульфирование проводилось двумя способами. В первом случае сульфирование проводилось в 0.2 молярной хлорсульфоновой кислоте (HSO_3Cl) в дихлорэтане в течение 11 часов при температуре ниже -10°C. После сульфирования образцы помещались в раствор NaOH и промывались в дистиллированной воде. Затем просушивались при 70°C. В отличие от первого способа по второму способу сульфирование проводилось в 80 % растворе H_2SO_4 в C_2H_4Cl в течение 4 часов при температуре 90°C. На рис. 2 и рис. 3 представлены зависимости степени сульфирования от времени облучения по 1 и 2 способам соответственно.

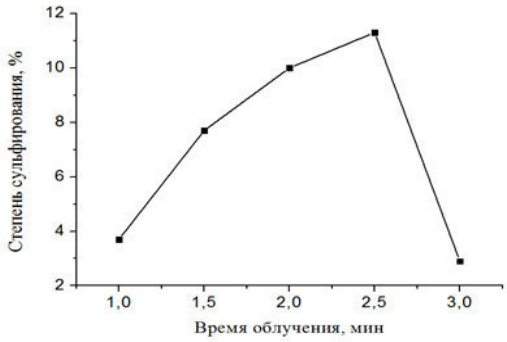


Рис. 2. Зависимость степени сульфирования от времени облучения

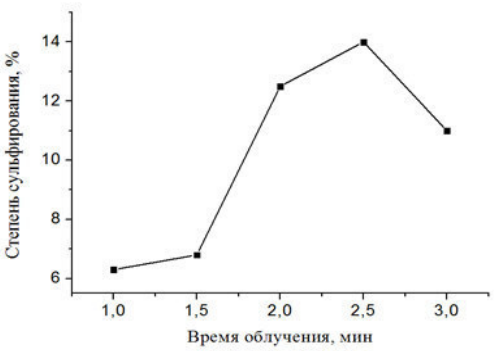


Рис. 3. Зависимость степени сульфирования от времени облучения

После сульфирования измерялась обменная емкость образцов. На рис. 4 и рис. 5 представлены зависимости обменной емкости от времени облучения по 1 и 2 способам соответственно.

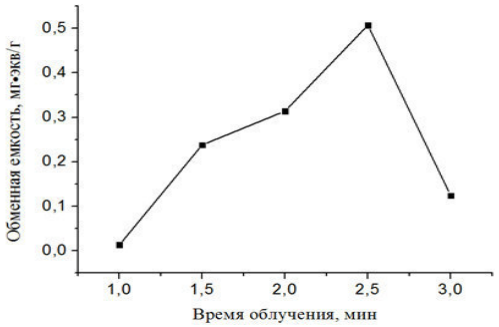


Рис. 4. Зависимость обменной емкости от времени облучения

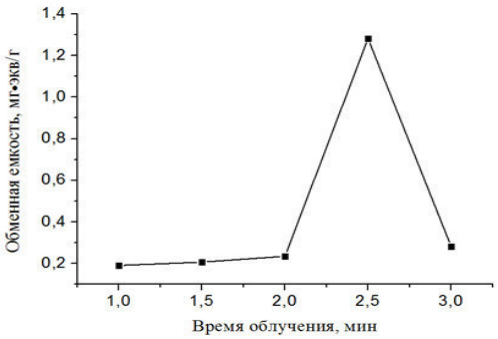


Рис. 5. Зависимость обменной емкости от времени облучения

Заключение. Таким образом, прививка стирола в ПВДФ с последующем сульфированием приводит к повышению обменной емкости пленки, которое в свою очередь усовершенствует гидрофильность ПВДФ. По сравнению значений степеней сульфирования и обменных емкостей можно сделать вывод о том, что способ сульфирования серной кислотой приводит к получению более эффективной мембраны.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Добровольский Ю.А. Протонообменные мембраны для водородно-воздушных топливных элементов. [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://fuelcell.su/index.php?Itemid=49&option=com_zoo&view=item&item_id=9.
2. Сангинов Е.А. Получение и физико-химические свойства протонообменных мембран на основе фторированных полимеров. -М.: Физическая химия, 2014. – 125с.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТОЙКОСТИ К ОКИСЛЕНИЮ ТВЕРДОГО СПЛАВА Т15К6 С ПОКРЫТИЕМ ИЗ ТИТАНА, ОБЛУЧЕННОГО СИЛЬНОТОЧНЫМИ ЭЛЕКТРОННЫМИ ПУЧКАМИ

А.А Малашевич, А.К Кулешов, Ю.Ф Иванов
Научный руководитель: к.ф-м.н А.К Кулешов.
Белорусский Государственный Университет,
Беларусь, г. Минск, пр. Независимости, 4, 220030
E-mail: kuleshak@bsu.by

INVESTIGATION OF OXIDATION RESISTANCE OF HARD ALLOY T15C6 WITH TITANIUM COATING IRRADIATED BY HIGH CURRENT ELECTRON BEAMS

A.A Malashevich, A.K Kuleshov, Y.F Ivanov
Scientific Supervisor: c.ph. and math. sc A.K Kuleshov
Belorussian State University, Belarus, Minsk, Nezavisimosti str., 4, 220030
E-mail: kuleshak@bsu.by

***Abstract**. The oxygen being in the air environment, has active impact on contact process when cutting metals. Oxidation resistance of wolframium-titanium hard alloys within the range of working temperatures (up to 800°C) is investigated.*

Спеченные твердые сплавы в настоящее время являются распространенным инструментальным материалом, широко применяемым в промышленности ввиду своей высокой прочности, износостойкости, твердости и теплостойкости. В процессе эксплуатации поверхность твердого сплава разогревается до высоких температур, что приводит к её окислению. Стойкость к окислению в большей мере определяет износостойкость и эксплуатационную стойкость твердых сплавов. Среди различных методов модификации свойств металлов и сплавов особое место занимает технология воздействия сильноточных электронных пучков (СЭП). Изменения структурно-фазового состояния поверхностных слоев, после воздействия СЭП, приводят к значительному улучшению физико-химических и прочностных свойств материала, недостижимому при традиционных методах поверхностной обработки [1].

В настоящей работе проводилось исследование стойкости к окислению твердого сплава Т15К6 с покрытием из титана, облученного СЭП при различных режимах. Образцы облучались с плотностью энергии (40, 60, 80) Дж/см^2 и длительностью импульса (100, 150 , 200) мкс с последующим отжигом на воздухе при температуре 600^{o}С и 800^{o}С в течение 1 часа. Для оценки степени окисления исследовался фазовый состав поверхностных слоев, микроструктура, элементный состав поперечных шлифов образцов твердого сплава после отжига. Фазовый состав необлученных СЭП образцов, отожженных при температуре 600^{o}С (рис. 1 а) содержит выделения фаз TiO_2, WO_3, $CoWO_4$. Для образцов, облученных СЭП всеми исследуемыми режимами, отожженных при температуре 600^{o}С не наблюдается образование оксидов. Характерная рентгенограмма для одного из образцов облученного СЭП приведена на рисунке 1б.

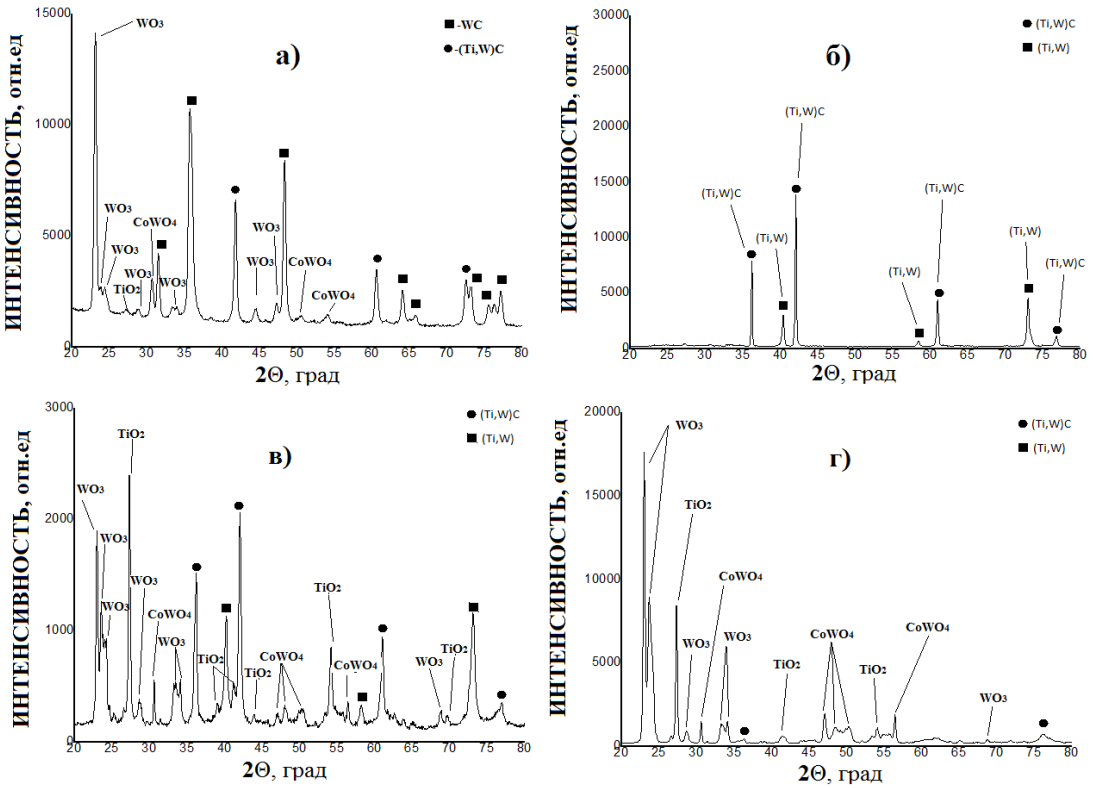


Рис. 1. Рентгенограмма образца: а) необлученного, отожженного при температуре 600 °С, б) облученного СЭП с плотностью энергии 40 Дж/см² и длительностью импульса 100 мкс. отожженного при температуре 600°С, в) 40 Дж/см² и длительностью импульса 100 мкс, отожженного при температуре 800°С, г) 80 Дж/см² и длительностью импульса 200 мкс, отожженного при температуре 800°С

Повышение температуры отжига до 800°С приводит к увеличению интенсивности окисления необлученного образца, а также образцов облученных СЭП при всех исследуемых режимах. Однако, образец, облученный СЭП плотностью энергии 40 Дж/см² и длительностью импульса 100 мкс (рис.1 в) характеризуется малой интенсивностью дифракционных линий соответствующих оксидов. Стойкость к окислению также обусловлена сохранением дифракционных линий исходных фаз твердого сплава ((Ti,W), (Ti,W)C).

На рисунке 2 приведены РЭМ-изображения поперечных шлифов и соответствующих распределений элементов по глубине твердого сплава. Следует отметить, что для всех образцов, облученных СЭП характерно образование окисленного поверхностного слоя глубиной около 1 мм (рис. 2 б). Образец, облученный СЭП с плотностью энергии 40 Дж/см² и длительностью импульса 100 мкс, характеризуется наличием окисленного слоя, глубина которого не превышает 2 мкм.

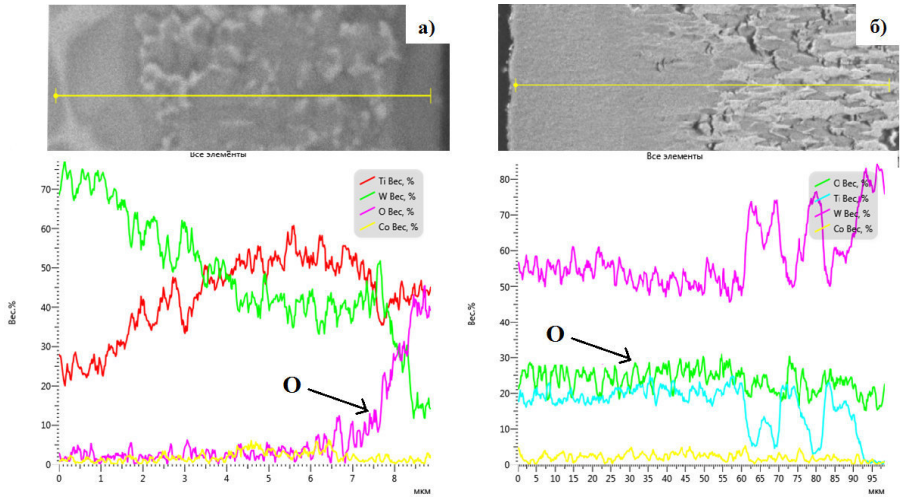


Рис. 2. РЭМ-изображения поперечных шлифов и распределений элементов по глубине твердого сплава для образцов, облученных СЭП с плотностью энергии: а) 40 Дж/см^2 и длительностью импульса 100 мкс, б) 80 Дж/см^2 и длительностью импульса 200 мкс, отожженных при температуре 800^{o}C

Исследование топографии поверхности образцов, облученных СЭП, показало, что их микроструктура отличается наличием макродефектов на поверхности (пор, трещин) (рис. 3).

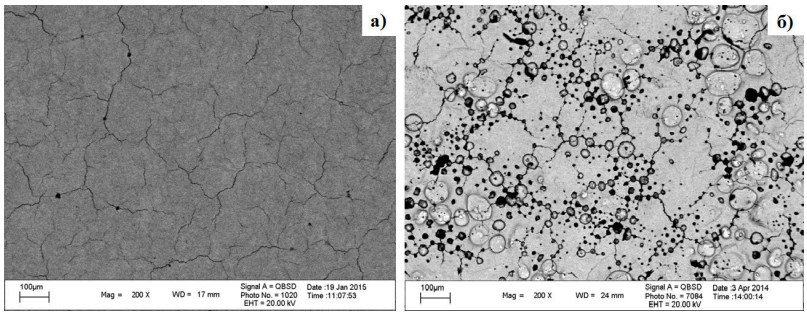


Рис. 3. Топография поверхности образца, облученного СЭП с плотностью энергии а)40 Дж/см^2 и длительностью импульса 100 мкс, б) 80 Дж/см^2 и длительностью импульса 200 мкс

Образцы, облученные СЭП с плотностью энергии 40 Дж/см^2 имеют структуру поверхности с наименьшим количеством пор, чем образцы облученные с плотностью энергии 60 Дж/см^2 и 80 Дж/см^2 (рис. 3), для которых количество пор заметно возрастает. Их наличие, по-видимому, приводит к интенсивному проникновению кислорода внутрь образца и увеличению толщины окисленного слоя. Таким образом, мелкодисперсный плотный переплавленный слой, с отсутствием пористости полученный при воздействии СЭП с плотностью энергии 40 Дж/см^2 обеспечивает значительное увеличение окислительной стойкости твердого сплава при его нагреве на воздухе с температурой 800^{o}C.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванов Ю.Ф, Коваль Н.Н. Высокоинтенсивные электронные пучки: получение и применение в области материаловедения // труды 9-ой международной конференции «Взаимодействие излучений с твердым телом».- Минск,2011. – Т.1. – С.47

АНАЛИЗ ПРИМЕНИМОСТИ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ ДМИТРИЕВСКОГО И КОЦЕБИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЙ ДЛЯ ВНУТРИПЛАСТОВОЙ КОНВЕРСИИ

С.М. Мартемьянов, А.А. Бухаркин, И.А. Коряшов, А.А. Иванов
Научный руководитель: к.т.н. С.М. Мартемьянов
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: martemyanov@tpu.ru

APPLICABILITY OF OIL SHALE OF DMITRIEVSKY AND KOTSEBINSKY DEPOSITS FOR IN SITU CONVERSION

S.M. Martemyanov, A.A. Bukharkin, I.A. Koryashov, A.A. Inanov
Scientific Supervisor: Dr. S.M. Martemyanov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: martemyanov@tpu.ru

***Abstract**. Oil shale is not almost mined now. The main reason of this is in uncompetitiveness of its mining compared with coal, oil, natural gas. However, the innovative approaches to mining could probably change the situation. The paper aims to analysis of the applicability of oil shale Dmitrievsky (Kuzbass, Russia) and Kotsebinsky (Saratov region, Russia) deposits for the mining using a method of in situ pyrolytic conversion.*

Внутрипластовая пиролитическая конверсия видится перспективным способом разработки месторождений горючих сланцев благодаря высокому потенциалу снижения издержек. Этот способ не требует извлечения породы на поверхность и заключается в нагреве пласта до 400-600°С в бескислородной атмосфере. При этом образуется смесь жидких и газообразных продуктов, которые могут применяться в качестве топливного или химико-технологического сырья ?1].

В настоящей работе рассмотрена применимость внутрипластовой конверсии для горючих сланцев двух месторождений – Дмитриевского (Кузбасс) и Коцебинского (Саратовская область), поскольку они незначительно удалены от городов, а глубина их залегания небольшая.

Технически задача внутрипластовой конверсии горючих сланцев сводится к нагреву подземного пласта до температуры термодеструкции породы. По мнению авторов, для нагрева подземного пласта горючих сланцев наиболее пригоден электрофизический способ, заключающийся в пропускании электрического тока [2]. Этот способ требует наличия двух скважин, пробуренных с поверхности земли до пласта и расположенных на некотором расстоянии друг от друга. В скважинах размещаются электроды, подключенные кабелями к наземному источнику электроэнергии с регулируемым током. Нагревать подземный пласт при этом предполагается пропусканием тока через пласт за счет джоулева тепла, выделяемого на омическом сопротивлении участка протекания тока. Предварительно между скважинами формируется канал электротеплового пробоя с целью снижения сопротивления межэлектродного участка.

По данным термогравиметрического анализа наилучший температурный режим для конверсии горючих сланцев составляет 400-500°С [4]. Оценка эффективности технологии проводилась составлением энергетического баланса конверсии и определением энергетической эффективности – отношения полученной энергии к затраченной. Баланс сначала был оценен теоретически, чтобы определить максимально достижимое значение. Затем была проведена экспериментальная проверка полученных данных.

Затраты энергии уйдут на нагрев породы и химические реакции конверсии. Требуемое количество энергии отражает такая удельная величина, как эффективная теплоемкость. Разумеется, она будет зависеть от температуры, однако среднее ее значение, согласно справочным источникам, составляет 1 000-1 200 Дж/кг·°С [5, 6]. Таким образом, на конверсию одного килограмма горючих сланцев при его нагреве от 20°С до 600°С потребуется энергия 696 кДж. Получаемая в результате конверсии энергия может быть подсчитана как теплотворная способность газа и сланцевой смолы. Выход этих компонентов и их соотношение зависят от условий нагрева. На основании экспериментальных данных и результатов термогравиметрического анализа установлено, что с 1 кг горючих сланцев зольностью ~70%, таких как Коцебинские и Дмитриевские, можно получить ~140 г сланцевой смолы и столько же газа. Молярная масса газа получаемого газа составляет ~15 г/моль, отсюда получаем плотность при нормальном давлении 700 г/м^3, т.е. объем 140 г газа равен 0,2 м^3. Удельная теплота сгорания такого газа составляет ~13 000 кДж/м3. Таким образом, полученный объем газа будет иметь теплотворную способность 2 600 кДж.

Удельная теплота сгорания сланцевой смолы составляет ~30 000 кДж/кг. Для полученных 140 г смолы теплотворная способность составит 4 200 кДж. Получаем суммарную теплотворную способность продуктов конверсии 6 800 кДж, что превышает энергозатраты в 9,7 раза. Поскольку нагрев производится электрической энергией, целесообразно уменьшить полученный энергетический эффект в КПД генерации электроэнергии. Если считать, что полученное топливо может быть преобразовано в электричество с КПД = 35%, то энергетический эффект конверсии будет составлять ~3,4.

Экспериментальная проверка применимости горючих сланцев для внутрипластовой конверсии проводилась на лабораторной установке в уменьшенном масштабе в условиях, имитирующих внутрипластовые. Образец с электродами размещался в герметичной камере лабораторной установки. К электродам подводилась электроэнергия от внешнего источника. Затраты электроэнергии подсчитывались с помощью электросчетчика. Объем получаемого газа измерялся с помощью газового расходомера, а состав газа определялся газовым хроматографом. Точное количество полученной сланцевой смолы определить затруднительно, поскольку аэрозольные частицы смолы оседают тонким слоем на стенках камеры. Масса образовавшейся смолы определялась как потеря массы образца за вычетом массы полученного газа. Удельная теплота сгорания смолы определялась в бомбовом калориметре.

Эксперименты проводились на образцах массой около 20 кг с габаритами 350×200×150 мм. Расстояние между электродами составляло 300 мм. Основные результаты проведенных экспериментов сведены в таблицу 1.

Таблица 1

Результаты лабораторного нагрева горючих сланцев

Параметр	Дмитриевские сланцы	Коцебинские сланцы
Время нагрева, ч	19	18
Средняя мощность, кВт	0,585	0,593
Затраченная энергия, кВт·ч / кДж	11,1 / 39 960	10,7 / 38 520
Объем полученного газа, м3	5,5	6,3
Теплотворная способность полученного газа, кДж	71 490	81 470
Масса полученной смолы, кг	1,82	1,51
Удельная теплота сгорания смолы, кДж/кг	31 200	29 700
Теплотворная способность полученной смолы, кДж	56 780	44 850
Энергетическая эффективность	3,21	3,28

Таким образом, в лабораторных экспериментах энергетический эффект конверсии составил 3,2-3,3 вместо расчетного значения 9,7. Такое различие может быть обусловлено следующим. В реальных условиях нагрев породы происходит неравномерно, что приводит к перегреву одних участков и недогреву других, что снижает эффективность конверсии. Энергетические параметры конверсии горючих сланцев двух месторождений получились весьма близкими, что связано с похожим составом и количеством их органической массы, а также близостью теплотехнических характеристик.

Полученные результаты показали, что положительный энергетический эффект конверсии может быть достигнут. Таким образом, можно сделать вывод, что при правильно выбранном масштабе внутрипластовая конверсия горючих сланцев Дмитриевского и Коцебинского месторождений может быть рентабельной.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. US Patent No. 3384569A. Oil shale retorting / Peet Nick P. Priority date 21.02.1966; Published 21.05.1968
2. Lopatin V.V., Martemyanov S.M., Bukharkin A.A., Koryashov I.A. Underground pyrolitic conversion of oil shale // Proceedings of the 8th international forum on strategic technology 2013 (IFOST2013), Ulaanbaatar - Vol. 1, - P.547-549
3. Pankaj T., Milind D. Compositional and kinetic analysis of oil shale pyrolysis using TGA–MS // Fuel. – 2012. – Vol.94. – pp.333-341
4. Gilliam T. M., Morgan I.L. Shale: Measurement of Thermal Properties. – Oak Ridge: U.S. Government Printing Office. – 1987. – 139 p.
5. Eppelbaum L., Kutasov I., Pilchin A. Applied Geothermics. – Berlin: Springer, 2014. - 751 p.
6. Martemyanov S.M., Bukharkin A.A., Koryashov I.A., Kvashnina O.S. Simulation of Conditions of Solid Fossil Fuels Formation for Underground Conversion Investigation // Key Engineering Materials. – 2016. – vol.685. - pp 158-161

ЧИСЛЕННЫЙ АНАЛИЗ МЕХАНИЗМОВ ДЕФОРМАЦИИ И РАЗРУШЕНИЯ КОМПОЗИЦИИ «СТАЛЬ – КЕРАМИЧЕСКОЕ ПОКРЫТИЕ»

С. А Мартынов, А. В. Зиновьев, Е. Е. Батухтина, О. С. Зиновьева
Научный руководитель: в. н. с. д.ф.-м.н. Р.Р. Балохонов
Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (ИФПМ СО РАН),
Россия, г.Томск, пр. Академический, 2/4, 634055
E-mail: martynov@ispms.ru

NUMERICAL ANALYSIS OF MECHANISMS AND STRAIN FRACTURE OF COMPOSITION "STEEL - CERAMIC COATING"

S.A. Martynov, A. V. Zinoviev E. E. Batukhtina, O. S. Zinovieva
Scientific Supervisor: l. r. s., Dr. R.R. Balokhonov
Institute of Strength Physics and Materials Science of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (ISPMS SB RAS)
E-mail: martynov@ispms.ru

Abstract. *The interfacial mechanisms of the stress concentration in materials with modified surface layers are investigated. A dynamic boundary-value problem in a plane-strain formulation is solved numerically by the finite-difference method. The geometry of a curvilinear interface corresponds to the configuration found experimentally and is explicitly accounted for in the calculations. Both the experimentally observed microstructure of a sample with an serrated coating-substrate interface and a model microstructure with an ideal sinusoidal shape of this boundary were considered. The constitutive model assumes that the modified surface layers are elastic, while the elasticity of the base material is followed by plastic flow which provides isotropic strain hardening. Serrated and wavy base material-surface layer interfaces observed experimentally are assigned explicitly in calculations. Two stages in the evolution of the stress concentration are found to occur due to irregular interfacial geometry. The stress concentration in near-interfacial regions turns out to depend on the parameters of sinusoidal wavy interface and coating thickness.*

Несмотря на многообразие экспериментальных методик исследования композитных материалов, эксперименты не всегда могут удовлетворительно и демонстративно показать фундаментальные закономерности развития НДС в самом материале. Кроме того, шероховатость и волнистость поверхности изделий, их структура и химический состав упрочняющего поверхностного слоя по-разному влияют на эксплуатационные свойства деталей и экспериментальное исследование не всегда возможно применить для исследования влияния этих факторов. Цель настоящей работы – методами математического моделирования изучить механизмы деформации и разрушения композиции «стальная подложка – керамическое покрытие» при различных видах воздействия.

Постановка задачи и результаты моделирования

В качестве примера рассмотрим структуру мезообъема стального образца поверхностно-упрочненного методом диффузионного борирования. Данная технология позволяет получать на поверхности материалов высокопрочные покрытия с игольчатым профилем границы раздела [1], имеющей высокую степень кривизны и применяется для восстановления и упрочнения поверхности деталей, которая приобретает повышенную твердость и высокое сопротивление ударным нагрузкам, трению и абразивному износу. При моделировании деформации материала с покрытием решается общая система уравнений, включающая законы сохранения массы, количества движения, соотношения для деформаций и определяющие уравнения, характеризующие среду [2]. В данном случае введены модели упругопластического поведения стальной подложки с учетом деформационного упрочнения, скоростной чувствительности и возможности распространения полос типа Чернова-Людерса, а также модель хрупкого разрушения покрытия. Краевая динамическая задача решается численно методом конечных разностей в постановке плоской деформации.

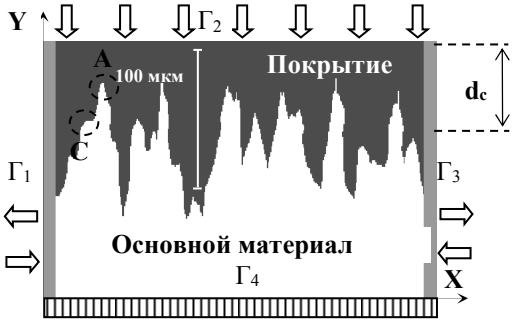


Рис. 1. Схематическое изображение расчетной области и граничных условий

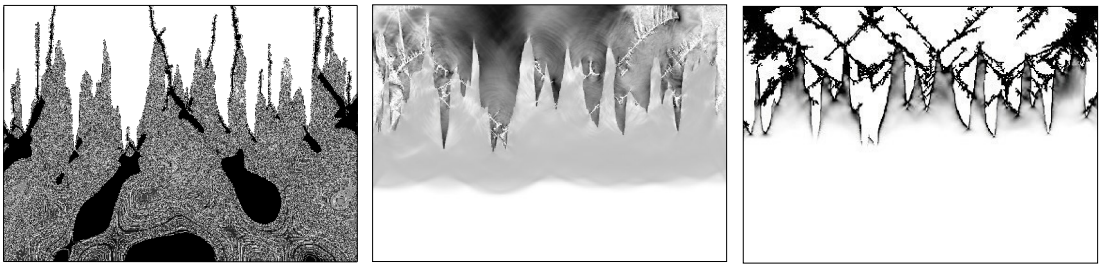
При анализе общего характера деформирования обнаружено, что эволюция концентраций напряжений в покрытии в области границы раздела связана со сменой механизмов локализации пластического течения в подложке на разных стадиях деформирования. Показано, что на стадии развитого пластического течения локализация напряженного состояния развивается в нелинейном режиме, причем в том месте, где на более ранних стадиях локализация была, наоборот, подавлена и концентрация напряжений была минимальной. Таким образом, установлено, что место действия максимальных концентраций напряжений различно для разных стадий, и, следовательно, место разрушения может зависеть от прочности покрытия.

При изучении влияния вида нагружения выявлено, что локальные области объемного растяжения расположены в различных местах при внешнем растяжении и сжатии композита – типа A и C (Рис. 1), соответственно. Поэтому трещины при внешнем растяжении и сжатии зарождаются в разных местах и распространяются в разных направлениях.

Исследование влияния скорости нагружения показало, что растрескивание покрытия при высоких скоростях воздействия реализуется на ранних стадиях деформирования во фронте волны сжатия и происходит по смешанному механизму разрушения, как в областях локального сжатия, так и в областях растяжения. В этих условиях доля областей растяжения незначительна, поэтому трещины распространяются преимущественно в направлениях действия максимальных касательных напряжений под углом $\approx 45^{\circ}$ к направлению воздействия (рис. 2в).

При низких скоростях деформирования, когда интенсивностях воздействия ниже предела прочности материала покрытия на сжатие, зарождение и распространение трещин происходит исключительно в областях растяжения. Трещины представляют собой области разрушенного материала, вытянутые вдоль направления внешнего воздействия (рис. 2а).

При средних скоростях нагружения доли областей покрытия, в которых выполняются критические условия на растяжение и сжатие, сопоставимы. Поэтому наблюдается специфическая картина разрушения, когда трещины в покрытии формируются под различными углами (рис. 2б).



а) **б)** **в)**

Рис. 2. Разрушение покрытия и пластическое течение в подложке при скорости воздействия на поверхность: а) 20; б) 50 и в) 80м/с

Определены диапазоны скоростей распространения полосы Чернова – Людерса, при которых: а) движение полосы Чернова-Людерса сопровождается разрушением покрытия; б) разрушение покрытия происходит перед фронтом движущейся полосы на упругой стадии деформирования основы; в) разрушение покрытия происходит за фронтом полосы Чернова-Людерса на стадии пластического течения подложки.

Установлено, что деформационный рельеф на поверхности упругого покрытия, вызванный наличием синусоидальной границы раздела, имеет форму циклоиды, амплитуда которой уменьшается экспоненциально с увеличением толщины покрытия. Для материала с прочным пластичным покрытием показано, что сопряженные полосы локализованного сдвига в покрытии способствуют формированию специфического деформационного рельефа на поверхности покрытия, структура которого зависит от толщины покрытия. При толщине покрытия кратной периоду синусоиды сопряженные полосы локализации интерферируют, компенсируя изгибы поверхности покрытия в противоположных направлениях, в результате чего поверхность остается квазиплоской.

Работа поддержана Российским научным фондом (проект № 14-19-00766).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Клименов В.А., Панин С.В., Балохонов Р.Р., Нехорошков О.Н., Кузьмин В.И., Ковалевская Ж.Г., Шмаудер З. Экспериментальное и теоретическое исследование мезоскопической деформации и разрушения при сжатии образцов малоуглеродистой стали с напыленными покрытиями, оплавленными в условиях мощных ультразвуковых колебаний. // Физическая мезомеханика. - 2003. - Т. 6, № 2. С. 99-110.
2. Balokhonov R.R., Panin S.V., Romanova V.A., Makarov P.V., Schmauder S. Numerical simulation of deformation and fracture in low-carbon steel coated by diffusion borating. // Theoretical and Applied Fracture Mechanics. - 2004. - Т. 41, № 1-3. - С. 9-14.

ИССЛЕДОВАНИЕ СМАЧИВАЕМОСТИ ГИДРОКСИАПАТИТОВЫХ ПОКРЫТИЙ НА БИОДЕГРАДИРУЕМОМ МАГНИЕВОМ СПЛАВЕ AZ31

Е.С. Мельников, М.А. Сурменева, М.С. Ткачев
Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. Р.А. Сурменев
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: melnikov.evgeniy92@mail.ru

INVESTIGATE OF THE WETTABILITY PARAMETERS OF HYDROXYAPATITE COATING ON THE SURFACE OF BIODEGRADABLE AZ31 MAGNESIUM ALLOY

E.S. Melnikov, M.A. Surmeneva, M.S. Tkachev
Scientific Supervisor: associate professor, R.A. Surmenev
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: melnikov.evgeniy92@mail.ru

Abstract. *Hydroxyapatite (HA) coatings ($Ca_{10}(PO_4)_6OH_2$) were prepared using the method of RF-magnetron sputtering on the substrates of magnesium alloy AZ31. The obtained HA coating deposited on the magnesium alloy was investigated to reveal the chemical and phase composition. Surface morphology, contact angle and free surface energy were also investigated. Similar experiments were done for the annealed samples.*

Перспектива создания биодеградируемых имплантатов для лечения сложных переломов обозначила в последние годы одно из приоритетных направлений развития материаловедения для нужд имплантационной хирургии. Конечной целью этого развивающегося направления является разработка резорбируемого с контролируемой скоростью имплантата, не оказывающего вредного воздействия на организм человека и выполняющего свои функции в течение необходимого для восстановления поврежденной кости времени (12–14 нед). Магниевые (Mg) сплавы обладают большим потенциалом, т.к. они полностью биосовместимы, обладают механическими свойствами схожими с механическими свойствами человеческой кости, не вызывают воспалительной реакции и стимулируют рост новой ткани [1]. Одним из наиболее перспективных для использования имплантологии Mg сплавов является AZ31 (Mg 96%, Al 3%, Zn 1%). При нанесении на микрорельеф подложки магниевого сплава наноструктурного покрытия на основе гидроксиапатита (ГА) формируется многомодальная морфология. Возможность контроля толщины пленок в нано-диапазоне позволяет получать ГА покрытия на подложках, которые имеют специфические поверхностные особенности без существенного изменения рельефа на микроуровне.

Целью данной работы являлось исследование морфологии, фазового состава и смачиваемости ГА покрытия, осажденного на поверхность биодеградируемого магниевого сплава AZ31.

Перед напылением образцы магниевого сплава AZ31 были отполированы. Для формирования ГА покрытий использовалась ионно-плазменная установка с ВЧ-магнетронным источником частотой 13,56 МГц. Морфология поверхности и элементный состав ГА покрытий исследовались на сканирующем

электронном микроскопе (СЭМ) со встроенным энергодисперсионным рентгеновским анализатором (ЭРДРА). Для исследования фазового состава и шероховатости образцов был использован дифрактометр и профилометр, соответственно. Измерение краевого угла смачивания получены при помощи метода сидячей капли. Для определения поверхностной энергии использовались три жидкости: вода, дийодометан и этиленгликоль. Для расчета поверхностной энергии использовался метод ОВРК.

Типичная морфология покрытий, полученных методом ВЧ-магнетронного распыления на магниевой подложке, представлена на рис. 1 (б). Установлено, что поверхность сформированных методом ВЧ-магнетронного распыления покрытий является однородной, плотной, не содержит видимых дефектов, трещин и сколов; нанесенное покрытие повторяет рельеф поверхности подложки [2]. При нанесении на микрорельеф подложки магниевого сплава наноструктурного покрытия на основе ГА формируется многомодальная морфология. Возможность контроля пленок в нанодиапазоне позволяет получать ГА покрытия, которые имеют специфические особенности без существенного изменения рельефа на микроуровне.

По результатам ЭРДРА было определено отношение Ca/P=1,63±0,02 для сформированных ГА покрытий. Также была рассчитана взаимосвязь отношения Ca/P=1,67±0,02 мишени и ГА покрытия на магниевых подложках для дальнейшего применения в других экспериментах [3].

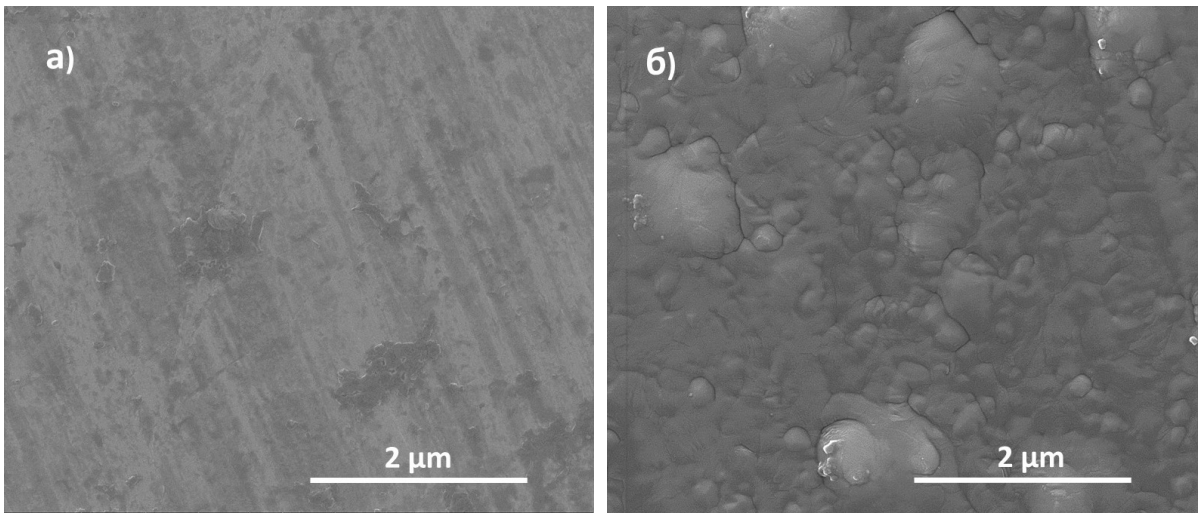


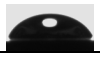
Рис. 1. СЭМ-изображение поверхности подложки магниевого сплава (а) и ГА покрытия (б)

Гидрофильная поверхность биоматериалов является предпочтительной по сравнению с гидрофобной с точки зрения взаимодействия с клетками и тканями в организме [4]. Величина краевого угла для смачивания воды на поверхности сплава перед напылением составляла 87±7°. Для ГА покрытия значение краевого угла составляло 61±4°. Таким образом, ГА покрытие позволяет контролировать краевой угол смачивания образца, что может быть использовано для управления процессами остеоинтеграции.

Свободная поверхностная энергия оказывает существенное влияние на клеточную адгезию. В данном эксперименте поверхностная энергия значительно увеличивается для образцов с ГА покрытием (табл. 1). Таким образом, увеличение свободной энергии, в частности полярной составляющей, а, следовательно, является благоприятной средой для клеточной адгезии [5].

Таблица 1

Параметры смачиваемости магниевого сплава AZ31 до и после нанесения ГА покрытия

Параметры		AZ31 подложка	AZ31 с ГА покрытием
Параметры шероховатости S_a, нм		80±6	90±8
Контактный угол, °	Вода	87±7 	61±4 
	Дийодметан	69±5 	55±6 
	Этиленгликоль	94±9 	79±8 
Свободная поверхностная энергия, мН/м		19±2	30±3
Полярная составляющая, мН/м		12±1	15±2
Дисперсионная компонента, мН/м		7±1	14±2

Исследованы морфология, фазовый и элементный состав ГА покрытий, полученных методом ВЧ-магнетронного распыления на поверхности магниевого сплава AZ31. Полученные данные экспериментального исследования свидетельствуют о том, что нанесение ГА покрытия на магниевую подложку приводит к значительному уменьшению краевого угла смачивания (51±3°) и росту свободной поверхностной энергии (45,9±2,3 мН/м), в частности ее полярной составляющей (15±2 мН/м), что позволяет рассматривать их как перспективные для изготовления биорезорбируемых медицинских имплантатов.

Благодарности

Авторы выражают свои благодарности М. Ульбрихту, М Эппле, О. Примаку, Р.А. Сурменеву за плодотворные дискуссии. *Исследование выполнено при поддержке РНФ (№14-13-00274).*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Родинов И.В. Физико-химические характеристики парооксидных биосовместимых покрытий титановых имплантатов // Материаловедение. – 2009. – Т. 10. – С. 25-34.
2. Сурменева М.А., Сурменев Р.А., Хлусов И.А., Пичугин В.Ф., Конищев М.Е., Эппле М. Калицийфосфатные покрытия, созданные методом ВЧ-магнетронного распыления гидроксиапатита: отсеогенный потенциал in vitro и in vivo // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 317. – № 2. – С. 101-106.
3. Surmeneva M.A., Surmenev R.A., Nikonova Y.A., Selezneva I.I., Ivanova A.A., Putlyaev V.I., Prymak O., Epple M. Fabrication, ultra-structure characterization and in vitro studies of RF magnetron sputter deposited nano-hydroxyapatite thin films for biomedical applications, Applied Surface Science, 2014, Vol.317, P – 172-180.
4. Zhou J., Zhang X., Chen J., Zeng S., De Groot K. Regulation of Osteoblast Proliferation and Differentiation by Interrod Spacing of Sr-HA Nanorods on Microporous Titania Coatings, Materials in medicine, 2009, Vol. 4, P – 5358-5365.
5. Eliaz N., Shmueli S., Shur I., Benayahu D., Aronov D., Rosenman G. The effect of surface treatment on the surface texture and contact angle of electrochemically deposited hydroxyapatite coating and on its interaction with bone-forming cells, Acta biomaterialia, 2009, Vol. 5, P – 3178-3191.

МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛОТНОСТИ ПОТОКА ЭЛЕКТРОНОВ В ПОПЕРЕЧНОМ СЕЧЕНИИ ПУЧКА НА ОСНОВЕ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ РЕКОНСТРУКЦИИ

И.А. Милойчикова, И.Б. Данилова, С.Г. Стучебров
Научный руководитель: младший научный сотрудник, А.В. Батранин
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: miloichikova@gmail.com

MEASUREMENT METHOD OF FLUX DISTRIBUTION IN THE ELECTRON BEAM CROSS-SECTION BASED ON MATHEMATICAL RECONSTRUCTION

I.A. Miloichikova, I.B. Danilova, S.G. Stuchebrov
Scientific Supervisor: junior researcher, A.V. Batranin
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: miloichikova@gmail.com

***Abstract**. In the article the possibility of the device creation for the electron flux density distribution measurement in the beam cross section based on mathematical reconstruction are shown. The results of the determination of the minimum projections number for the reliable reconstruction of such objects are illustrated.*

Введение. Электронные пучки широко применяется в медицине и других прикладных науках. С каждым днем появляется все больше приборов, основанных на использовании электронных пучков [1-2]. Одним из основных свойств пучков является распределение плотности потока электронов в поперечном сечении. Современные методы для измерения этого параметра обладают рядом недостатков: основанные на использовании пространственнораспределенных ионизационных камер, имеют низкое разрешение [3]; на пленках и люминесцентнции – ограничены по максимальной дозе [4, 5]; на использовании одноразовых элементов, изменяющих свои характеристики при облучении – неудобны из-за необходимости контроля характеристик материалов разных партий изготовления [6]. Таким образом, существует необходимость развивать имеющиеся и разрабатывать новые методы измерения распределения плотности потока электронных пучков в поперечном сечении.

В данной работе описываются исследования, направленные на создание такой системы. Суть метода основывается на поперечном сканировании пучка тонкой полоской под разными углами. Сечение распределения плотности потока электронов восстанавливается обратным преобразованием Радона из зависимости тока прошедшего пучка от положения сканирующего элемента.

Методика определения поперечного распределения пучка путем сканирования.

Принцип действия. Предлагаемый метод измерения распределения плотности потока электронов в поперечном сечении заключается в сканировании пучка тонкой полоской в заданной плоскости, частично перекрывающей поток электронов, ток которого измеряется цилиндром Фарадея.

Сканирование повторяется многократно под разными углами. Схема эксперимента представлена на рисунке 1. Схема сканирования в плоскости сечения пучка представлена на рисунке 2.

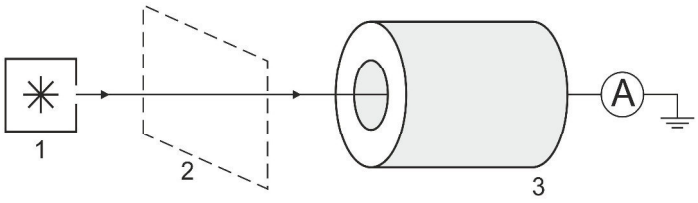


Рис. 1. Геометрия эксперимента: 1 – источник электронов; 2 – плоскость сканирования; 3 – цилиндр Фарадея

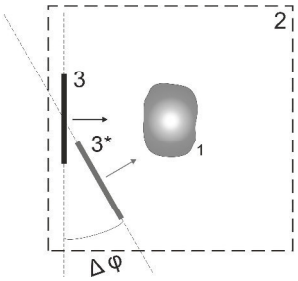


Рис. 2. Схема сканирования:1 –поперечное сечение пучка; 2 – плоскость сканирования; 3 – сканирующая полоса;3 – смещенная сканирующая полоса на угол* Δφ

При прохождении сканирующей полосы через пучок в ней поглощается часть электронов. Из зависимости значения тока пучка, измеренного цилиндром Фарадея, от угла сканирования пластиной и ее положения можно получить зависимость распределения плотности тока электронов в плоскости сканирования при помощи обратного преобразования Радона.

Оптимальные параметры. Качество реконструкции, осуществляемой обратным преобразованием Радона, зависит от количества исходных данных. В нашем случае количество направлений сканирования определяет точность измерения плотности потока электронов. Однако при увеличении количества направлений сканирования увеличивается не только время набора и сложность обработки данных, но и сложность устройства сканирования. Таким образом, необходимо определить минимальное количество сканирований пучка, достаточное для качественной реконструкции. Для решения этой задачи в качестве тестовых данных было взято следующее распределение:

$$f(x,y)=3(1-x)^2\ e^{-x^2-(y+1)^2}-10\left(\frac{x}{5}-x^3-y^5\right)e^{-x^2-y^2}-\frac{1}{3}e^{-(x+1)^2-y^2}.$$

График функции двух переменных в трехмерном и преобразованном для дальнейшей работы двухмерном виде представлен на рисунке 3.

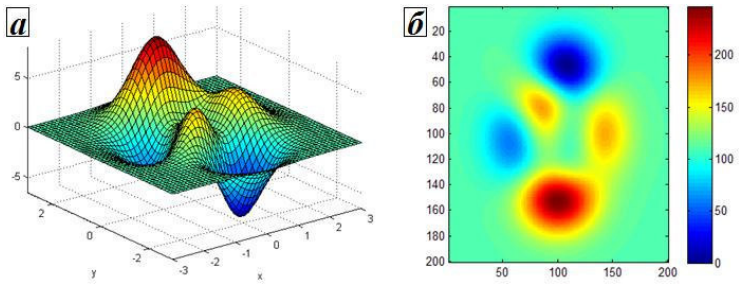


Рис. 3. Тестовые данные на матрице 200×200: а) – трехмерное построение; б) – двухмерное построение, преобразованное для дальнейшей обработки

Дальнейшая обработка данных проводилось посредством встроенных функций программного пакета MATLAB. Из исходных данных (рисунок 3б) генерировались двумерные проекции данных в представленной плоскости. Угол смещения направлений проецирования определялся выбранным количеством проекций и с учетом того, что полный угол смещения должен быть не менее 180°. Далее из полученных проекций при помощи обратного преобразования Радона осуществлялась реконструкция.

На рисунке 4а показана реконструкция из 4 проекций с угловым смещением 90°; на рисунке 4б реконструкция из 10 проекций с угловым смещением 18°; на рисунке 4в реконструкция из 12 проекций с угловым смещением 16°; на рисунке 4г реконструкция из 23 проекций с угловым смещением 8°; на рисунке 4д реконструкция из 46 проекций с угловым смещением 4°;на рисунке 4е реконструкция из 180 проекций с угловым смещением 1°.

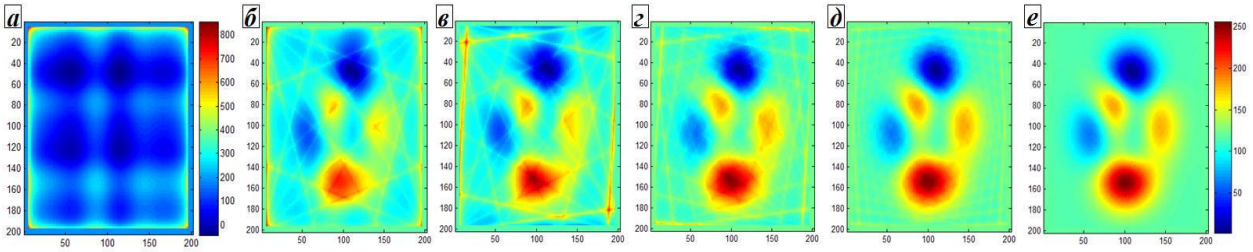


Рис. 4. Результат реконструкции: а) – 4 проекции, шаг 90°; б) – 10 проекций, шаг 18°; в) – 12 проекций, шаг 16°; г) – 23 проекции, шаг 8°; д) – 46 проекций, шаг 4°; е) – 180 проекций, шаг 1°

Видно, что при уменьшении количества проекций сильно проявляются артефакты, связанные с осцилляциями по краям. Из описанных выше результатов было принято решение разрабатывать устройство сканирования, позволяющее получать данные в 21 направлении с шагом смещения 9° и полным углом смещения 180°. Для оптимизации процедуры набора данных было предложено за раз осуществлять сканирование сразу несколькими полосками, расположенными под разными углами относительно друг друга. Для сопоставления значений смещения полосок относительно оси пучка шаг перемещения всего устройства необходимо умножать на синус угла их наклона.

Полученные результаты показывают возможность создания устройства, позволяющего измерять распределение плотности потока электронов в поперечном сечении пучка без расходных материалов, имеющего разрешение не более 1 мм, слабо зависящего от энергии электронов. Дальнейшая работа направлена на экспериментальную апробацию предложенного устройства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Electron beam applications [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.fep.fraunhofer.de/en/Geschaeftsfelder/Elektronenstrahl-Anwendungen.html
2. Агафонов А.В. Ускорители в медицине [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://web.ihep.su/library/pubs/aconf96/ps/c96-198.pdf
3. StarTrack Detector with OmniPro Advance Software [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.meditron.ch/radiation-therapy/index.php/hikashop-menu-for-categories-listing/product/84-startrack-detector-with-omnipro-advance-software
4. Технология пленочной дозиметрии GAFCHROMIC [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.gafchromic.ru/?yclid=1135545137855466433
5. Пат. 2393505 РФ. МПК51 G01T 1/29. Способ определения распределения плотности потока электронов по его сечению/ Э.З. Курмаев. Заявлено 05.05.2009; Опубл. 27.06.2010, Бюл. № 18. – 20 с.
6. Пат. 1292469 РФ. МПК51 G01T 1/29. Способ определения распределения плотности потока заряженных частиц в поперечном сечении пучка / А.Д. Ониско. Заявлено 15.04.1985; Опубл. 15.12.1992, Бюл. № 46. – 11 с.

ПРИМЕНЕНИЕ ПЛАЗМЫ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО ГАЗОВОГО РАЗРЯДА ПОНИЖЕННОГО ДАВЛЕНИЯ ДЛЯ ПРЕЦИЗИОННОЙ ПОЛИРОВКИ ДВУХФАЗНОГО СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА

И.С. Мифтахов, Э.Ф. Вознесенский, А.О. Фадеев

Научный руководитель: доцент, д.т.н. Э.Ф. Вознесенский

Казанский национальный исследовательский технологический университет,

Россия, г.Казань, ул. Карла Маркса, 68, 420015

E-mail: fortmayn@mail.ru

THE USE OF HIGH-FREQUENCY PLASMA GAS DISCHARGE OF LOW PRESSURE FOR PRECISION POLISH OF A TWO-PHASE GLASS-CERAMIC MATERIAL

I.S. Miftakhov, E.F. Voznesensky, A.O. Fadeev

Scientific Supervisor: Assistant Prof., Dr. E.F. Voznesensky

Kazan national research technological university, Russia, Kazan, Karla Marksa str., 68, 420015

E-mail: fortmayn@mail.ru

***Abstract**. In processing materials with a developed surface microrelief in the RF low pressure plasma discharge, the low-energy ion flow focusing on the protrusions and their subsequent dispersion. In modification a glass-ceramic material the crystalline zones are opened on the surface due to the removal of amorphous components. Suggest to use the effect of a greater polarizability of the crystalline areas of the material to enhance the focus by the expense of potential bias to reduce the kinetic energy of the ions.RF plasma treatment of polished glass-ceramic samples in mode: the ion energy 15 eV; ion current density 7 A/m2, flow rate of plasma-forming argon 0.08 g/s; pressure 60 PA; the additional potential bias +30 V; duration of treatment 3 minutes, the crystals are completely removed from the surface.*

Газоразрядная плазма высокочастотного (ВЧ) диапазона пониженного давления обеспечивает широкий спектр эффектов при модификации материалов различной физической природы. В частности, распространена ионно-плазменная полировка поверхности материалов и изделий. Поверхность образца, помещенного в ВЧ-разряд, приобретает отрицательный относительно плазмы заряд. Со стороны плазмы на заряженную поверхность поступает импульсно периодический поток положительно заряженных ионов с энергией 10–100 эВ. При взаимодействии ионов с поверхностью материала возможны процессы ионного распыления мишени, ионной имплантации, эмиссия вторичных электронов, формирование дефектов и др.

При обработке изделий с развитым микрорельефом поверхности, выступы микрорельефа являются концентраторами распределенного отрицательного заряда образца и вызывают фокусировку бомбардирующего ионного потока с последующим избирательным физическим распылением выступов, что и является причиной выравнивания рельефа [1]. В плазме высокочастотного индукционного разряда (ВЧИ) успешно проводилась прецизионная полировка стекла, что отражено в работах [2–4]. Однако при ВЧИ-плазменной модификации стеклокерамического материала, состоящего из аморфного стекла и

кристаллических включений, на поверхности вскрываются кристаллические зоны за счет удаления аморфной компоненты, тем самым возрастают параметры шероховатости. Это, предположительно, связано с дисбалансом в плотности ионного тока на поверхность образца и коэффициентами распыления аморфной и кристаллической фаз материала.

Предложено, наряду с эффектом фокусировки ионного потока на выступах микрорельефа, использовать эффект разной поляризуемости кристаллических и аморфных диэлектриков [5]. Предположено, что благодаря большей поляризуемости кристаллических зон материала, в окрестности них происходит возмущение распределенного отрицательного заряда поверхности образца и, в свою очередь, усиливает эффект фокусировки с последующим распылением кристаллических выступов. Для повышения эффекта фокусировки необходимо максимально снизить кинетическую энергию ионного потока, тем самым минимизировать эффект ионной бомбардировки и модифицировать поверхность за счет энергии рекомбинации ионов плазмы.

В качестве объектов исследования выбраны образцы ситалла СО-115М по ОСТ 3-104-77, прошедшие механохимическую полировку. Использована экспериментальная плазменная установка ВЧИ-разряда пониженного давления, описанная в литературе [2]. Режимы плазменной обработки варьировались в диапазонах: энергия ионов E_i =10–30 эВ; плотность ионного тока J_i = 1–25 А/м^2; плазмообразующий газ – аргон; расход газа G_{Ar} =0,01–0,1 г/с; давление в рабочей камере P =40–90 Па. Использован настраиваемый источник постоянного тока с электродом, соответствующим геометрии образца, величина потенциала смещения U = +10– +50 В. Продолжительность обработки составила τ = 3–5 ч.

Шероховатость образцов до и после ВЧИ-плазменной обработки исследована методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) в контактном режиме. Выбран образец с наибольшим количеством микрокристаллов на поверхности (рис. 1а) и обработан в режиме: E_i =15 эВ; J_i = 7 А/м^2; G_{Ar} =0,08 г/с; P = 60 Па; U = +30 В; τ = 3, результаты приведены на рис. 1б и в табл.1.

Таблица 1

Расчетные параметры шероховатости образца ситалла

Измеренный параметр	Исходный	Обработанный
Максимальная высота рельефа, нм	16,1	31,1
Минимальная высота рельефа, нм	0	0
Средняя шероховатость, нм	0,7	1,2
Среднеквадратичное отклонение рельефа, нм	1,0	1,5

Как видно из полученных результатов ВЧИ-плазменная обработка образца ситалла с явно выступающими на поверхности микрокристаллами в режиме E_i =15 эВ; J_i = 7 А/м^2; G_{Ar} =0,08 г/с; P = 60 Па; U = +30 В; τ = 3, кристаллы полностью удаляются с поверхности, однако несколько повышаются параметры шероховатости, вероятно в следствие неравномерного травления аморфной матрицы.

Таким образом, результаты экспериментальных исследований показали, что при прецизионной полировке в условиях газоразрядной плазмы ВЧИ-разряда пониженного давления образцов двухфазного стеклокерамического материала возможно избежать нежелательного вскрытия микрокристаллического рельефа за счет применения положительного потенциала смещения. Тем не менее, для применения данного подхода при разработке универсальной методики полировки необходимо оценить зависимость

степени удаления микрокристаллического рельефа от параметров плазменной обработки, фазового состава образца и изначальной морфологии поверхности материала.

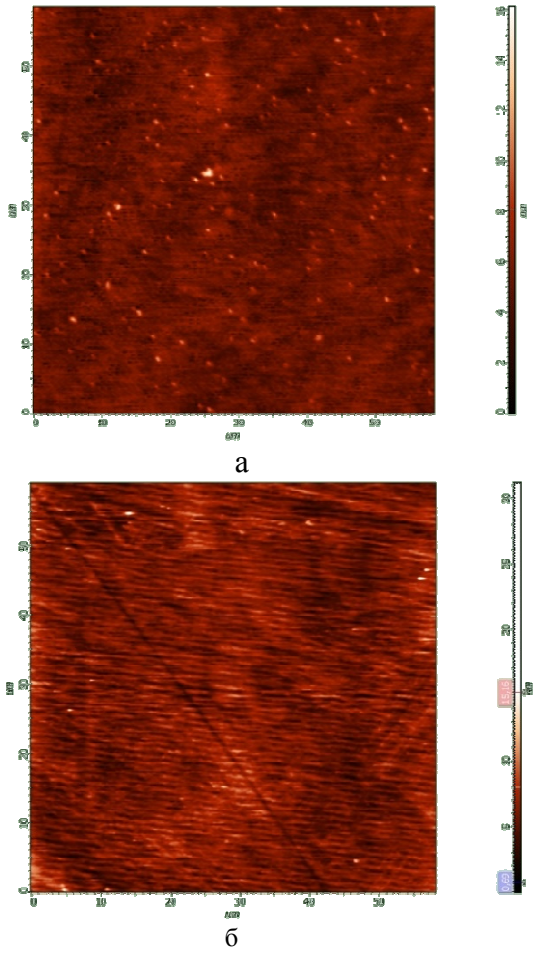


Рис. 1. Результаты АСМ-исследования образца ситалла: а – исходный; б – после ВЧИ-плазменной обработки

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абдуллин, И.Ш. Модификация нанослоев в высокочастотной плазме пониженного давления / И.Ш.Абдуллин, В.С.Желтухин, И.Р.Сагбиев, М.Ф.Шаехов. – Казань: Изд-во Казан. технол. ун-та, 2007. –356 с.
2. Абдуллин, И.Ш. Высокочастотная плазменно-струйная обработка материалов при пониженных давлениях. Теория и практика применения / И.Ш. Абдуллин, В.С. Желтухин, Н.Ф. Кашапов. – Казань: Изд-во Казан. гос. ун-та, 2000. – 348 с.
3. Мифтахов, И.С. Ионная полировка оптических материалов аморфного строения в условиях ВЧ-разряда пониженного давления / И.С. Мифтахов, Э.Ф. Вознесенский, И.Ш. Абдуллин // Вестник казанского технологического университета. – 2014. – № 23.– С. 73–74.
4. Вурзель, Ф.Б. Плазменная обработка стекла. / Ф.Б.Вурзель, В.Ф.Назаров, Е.М.Попова // Физика и химия обработки материалов. – 1978 – №2 – С.53–57.
5. Яманов, С.А. Химия и радиоматериалы. – М.: Высшая школа 1970. – 400 с.

ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ ИОННОГО АЗОТИРОВАНИЯ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕХАНИЗМ РАЗРУШЕНИЯ СТАЛИ 03Х17Н13М3, ПОДВЕРГНУТОЙ РАЗЛИЧНЫМ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИМ ОБРАБОТКАМ

В.А. Москвина[1,2], К.Н. Рамазанов[3]

Научный руководитель: доцент, д.ф.-м.н. Е.Г. Астафурова[2]

[1]Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

[2]Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,

Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634055

[3]Уфимский государственный авиационный технический университет,

Россия, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. К. Маркса, д. 12, 450008

E-mail: valya_moskvina@mail.ru

THE EFFECT OF ION NITRIDING ON MECHANICAL PROPERTIES AND FRACTURE MECHANISM OF AUSTENITIC STAINLESS STEEL SUBJECTED TO DIFFERENT THERMOMECHANICAL TREATMENT

V.A. Moskvina[1,2], K.N. Ramazanov[3]

Scientific Supervisor: assistant professor, doctor of sciences (Phys & Math) E.G. Astafurova[2]

[1]National Research Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

[2]Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, Russia, Tomsk, Akademichesky pr. 2/4, 634055

[3]Ufa State Aviation Technical University,

Russia, the Republic of Bashkortostan, Ufa, K. Marx Street 12, 450008

E-mail: valya_moskvina@mail.ru

Abstract. *Mechanical properties and fracture mechanism of austenitic stainless steel after thermomechanical processing and ion nitriding were investigated. Nitriding contributes to a surface hardening of steel specimens, changes their strength characteristics, and reduces plastic properties due to the formation of a brittle surface layer on the samples. Formation of high-defective grain/subgrain structure with a high density of dislocations contributes to strengthening of the samples under ion nitriding and formation of thicker hardened layer compared to fine-crystalline and coarse-crystalline samples.*

Нержавеющие аустенитные стали нашли широкое применение во многих отраслях современной промышленности благодаря высокой устойчивости против коррозии и технологичности. Данная работа направлена на установление влияния исходной термомеханической обработки и различных режимов ионного азотирования на механические, пластические свойства и механизм разрушения аустенитной стали 03Х17Н13М3.

Объектом исследования была выбрана стабильная аустенитная сталь Fe-17Cr-13Ni-1,7Mn-2,7Mo-0,5Si-0,01C мас.% (03Х17Н13М3). Термомеханическую обработку стали проводили по следующим режимам: режим 1 – прокатка до степени осадки 80%, режим 2 – прокатка до 80% и отжиг при

температуре 600°С (2 ч.), режим 3 – прокатка до 80% и отжиг при 900°С (2 мин.), режим 4 – прокатка до 80% и отжиг при 1000°С (7 мин.) и режим 5 – прокатка до 40% и отжиг при 1050°С (5 ч.). После термической обработки образцы закаливали в воду. Отжиги по режимам 3,4,5 были проведены для получения разного размера зерна. После термомеханических обработок из заготовок вырезали образцы в форме двойных лопаток с размерами рабочей части 1,7×2,7×18 мм. Стальные лопатки подвергали ионному азотированию при температуре 540°С в течение 12 часов. В качестве рабочего газа использовали смесь аргона, азота и ацетилена (Ar 70%, N_2 25%, C_2H_2 5%). Ионное азотирование проводили по 2 режимам: при давлении рабочего газа P=300 Па – традиционное ионное азотирование (ТИА) и при P=60 Па – ионное азотирование с эффектом полого катода (ЭПК). После азотирования образцы подвергали одноосному растяжению при комнатной температуре с относительной скоростью деформации $4{,}6\times10^{-4}$ $с^{-1}$.

Во всех исходных состояниях сталь имела структуру аустенита с параметром решетки 0,36 нм. Обработка по режиму 1 обеспечила формирование в стали высоконеравновесной зеренно-субзеренной структуры со средним размером элементов 220±50 нм и высокой плотностью дислокаций 5×10^{14} $м^{-2}$. Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) после обработки составляли 110 нм, а микродеформация кристаллической решетки 4×10^{-3}. Формированию ультрамелкозернистой структуры с размером (суб)зерна 150±40 нм способствовали прокатка и отжиг при температуре 600°С (режим 2). По данным рентгеноструктурного анализа величина микродеформации кристаллической решетки после отжига уменьшилась до 2×10^{-3}, а размеры ОКР составили 165 нм.Обработки по режимам 3–5 обеспечили формирование равновесной зеренной структуры с разным размером зерна: 3 мкм (режим 3), 7 мкм (режим 4) и 70 мкм (режим 5). Микродеформация кристаллической решетки для образцов, обработанных по режимам 3–5, составила $\sim10^{-4}$, а размеры ОКР более 200 нм. На рисунке 1 представлены истинные кривые течения для исходных состояний образцов стали (рис. 1, *а*), состояний после ТИА (рис. 1, *б*) и ионного азотирования с ЭПК (рис. 1, *в*).

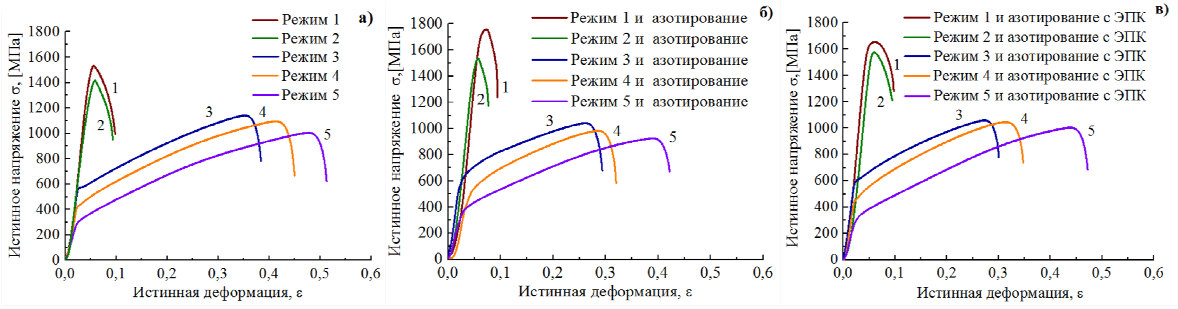


Рис. 1. Истинные кривые течения стали 03Х17Н13М3 в исходном состоянии (а), после ТИА (б) и ионного азотирования с ЭПК (в)

Прокатка способствовала формированию высокопрочного состояния (рис. 1, *а*, кривая *1*) с низкой пластичностью. Отжиг при температуре 600°С способствует релаксации структуры после прокатки, приводит к уменьшению прочностных свойств, но они, по-прежнему, имеют высокие значения, как и после обработки по режиму 1 (рис. 1, *а*, кривые *1–2*). Прочностные свойства стали возрастают после ионного азотирования. Применение эффекта полого катода способствует меньшему упрочнению образцов стали по сравнению с традиционным ионным азотированием. Наиболее ярко это проявляется в

образцах, подвергнутых обработке по режиму 1, с высокодефектной структурой после прокатки. Образцы, обработанные по режимам 1 и 2, деформируются локализовано.

Анализ кривых течения в исходных состояниях показывает, что с увеличением размера зерна (обработки 3–5) происходит уменьшение пределов текучести и прочности, а также увеличение пластичности образцов стали (рис. 1, *а*, кривые *3–5*). В отличие от образцов, обработанных по режимам 1 и 2, деформация в них как до, так и после азотирования, реализуется однородно. ТИА способствует большему эффекту упрочения и вызывает большее охрупчивание образцов по сравнению с ЭПК.

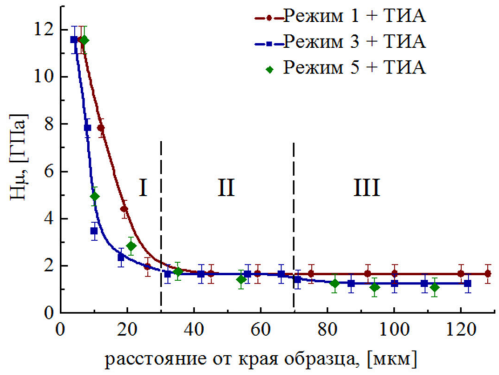


Рис. 2. Зависимость микротвердости от расстояния от края образца в стали после ТИА и обработок по режимам 1,3,5

В результате ионного азотирования происходит поверхностное упрочнение образцов, на поверхности стальных лопаток образуется хрупких слой. В поперечном сечении образцов формируются 3 зоны (рис. 2): зона I −соответствует азотированному слою, II − переходная зона с твердорастворным упрочнением аустенита азотом, III − аустенитная матрица. Эти данные подтверждаются рентгеноструктурным анализом азотированных образцов. Микротвердость азотированного слоя (рис.2) составляет 11-12 ГПа, а матрицы 1,5-2,0 ГПа. Анализ электронно-микроскопических изображений поверхностей излома свидетельствует о том, что толщина азотированного слоя составила 10–25 мкм и последовательно уменьшается при переходе от образцов, обработанных по режиму 1 к режиму 5. Толщина переходной зоны различна для деформированных (режимы 1 и 2), мелкокристаллических (обработки 3,4) и крупнокристаллических (режим 5) образцов. Она составляет десятки микрометров для деформированных состояний (режимы 1 и 2), а для образцов, подготовленных по режимам 3–5, толщина переходной зоны увеличивается до ≈100 мкм. В присутствии азотированного слоя матрица разрушается вязко, а поверхностный азотированный слой разрушается хрупко – сколом.

На рентгенограммах, полученных с поверхности азотированных образцов, присутствуют рефлексы от матричной аустенитной фазы (слабые, в образцах, обработанных по режимам 3–5) и легированного азотом аустенита (переходная зона с параметром решетки 0,361-0,364 нм). Больший по сравнению с исходными состояниями параметр решетки свидетельствует о высокой концентрации азота в твердом растворе в переходной зоне. Помимо аустенита, основными фазами в поверхностных слоях азотированной стали являются нитриды Cr_2N, FeN, $Fe_{(2,3)}N$, Fe_4N и феррит. В образцах с исходно деформированной структурой (обработки 1 и 2) интенсивность матричных рефлексов после азотирования с ЭПК меньше, чем после ТИА, что свидетельствует о большей толщине азотированного слоя и переходной зоны в первом случае.

Таким образом, ионное азотирование способствует изменению прочностных характеристик, снижает пластические свойства стали 03Х17Н13М3, что обусловлено образованием хрупкого поверхностного слоя на образцах. Формирование зеренно-субзеренной структуры субмикронного масштаба обеспечивает образование более толстого упрочненного поверхностного слоя по сравнению с мелкозернистыми и крупнозернистым образцами, для которых характерно формирование обширной переходной зоны.

ДЕФОРМАЦИОННАЯ ЗЕРЕННАЯ СТРУКТУРА AL-MG СПЛАВА СФОРМИРОВАННАЯ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИЕЙ

Е.Н. Москвичев, В.А. Скрипняк, Д.В. Лычагин
Научный руководитель: профессор, д. ф.-м. н. В.А. Скрипняк
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: em_tsu@mail.ru

DEFORMATIONAL GRAIN STRUCTURE IN AL-MG ALLOY FORMED BY SEVERE PLASTIC DEFORMATION

E.N. Moskvichev, V.A. Skripnyak, D.V. Lychagin
Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.A. Skripnyak
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: em_tsu@mail.ru

Abstract. *In present work, grain structure, mechanical characteristics of the aluminum alloy 1560 samples after severe plastic deformation treatment was investigated. It was found that changes in the mechanical characteristics of the material associated with a change in grain structure. Bimodal grain structure, which was formed in the samples after severe plastic deformation treatment by groove pressing technique was discussed.*

Методы получения ультрамелкозернистых, субмикрокристаллических и наноструктурных объемных структур, основанные на методах реализации интенсивной пластической деформации (ИПД) представляют интерес в связи с возросшими требованиями к прочностным свойствам используемых металлических материалов и методам их упрочнения. Использование интенсивной пластической деформации позволяет, наряду с уменьшением среднего размера зерен, получать массивные образцы с практически беспористой структурой материала, чего не удается достичь компактированием нанопорошков. С тех пор как были проведены первые пионерские работы по изменению зеренной структуры материала путем обработки интенсивной пластической деформацией, сами методы реализации ИПД получили дальнейшее развитие. [1] Существует множество технологий ИПД, например: всесторонняя ковка, равноканальное угловое прессование (РКУП), кручение под квазигидростатическим давлением, циклическая экструзия, дробеструйная обработка. Рассматриваемый в данной работе метод реализации интенсивной пластической деформации – прессование рифлением (ПР), был разработан как альтернатива РКУП, для обработки плоских образцов в виде пластин, лент т.п. [2]

В данной работе впервые проведено исследование изменения зеренной структуры материала и изменений механических свойств алюминиевого сплава 1560 (АМг6) в листовом прокате 1.5 мм толщины после четырех циклов прессования с рифлением. Целью данного исследования было изучение изменений в зеренной структуре алюминиевого сплава 1560 в результате ПР, изменений его прочностных характеристик и микротвердости.

Для рифления прессованием изготовлена оригинальная оснастка, включающая корпус со сменными парными пресс-формами: с шагом рифления 2 мм, с шагом рифления 5 мм и две плоские для деформации выпрямлением. Схематическое представление пресс-форм приведено на рисунке 3. Описание накопленных деформаций в процессе рифления прессованием описано в [2].

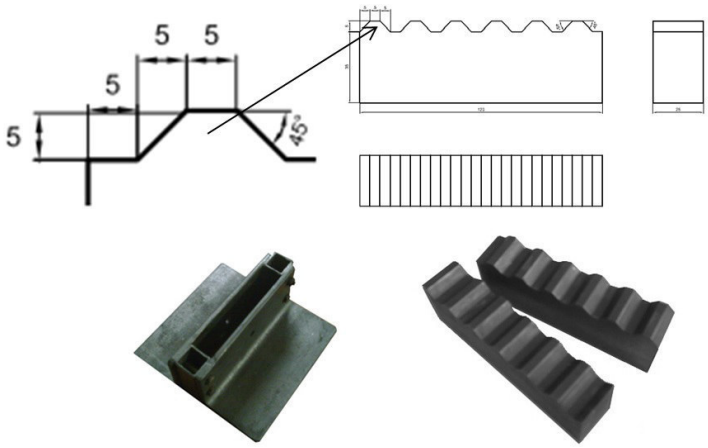


Рис. 1. Схема пресс-формы для проведения принудительного рифления прессованием и фото оснастки

Аналогично экспериментальным исследованиям по реализации ИПД при РКУП сплава 1560, подбирались оптимальные режимы рифления прессованием при разных условиях эксперимента. Варьировали температуру, скорость прессования, шаг рифления, подбирали смазку. В процессе выполнения исследований был подобран рациональный режим прессования со следующими параметрами: пресс-форма с шириной зубцов 2 мм; температура ~250 °С; скорость прессования – 10 мм/мин, режим циклического прессования – паузы (длительностью 1 мин). Для минимизации трения использовали высокотемпературную пасту ВНИИ НП-232У, изготовленную на основе минерального масла и дисульфида молибдена.

До и после обработки образцов прессованием рифлением проводили оценку их механических свойств, были проведены измерения микротвердости материала образцов по методу Виккерса в соответствии с ГОСТ 9450-76 и эксперименты по одноосному растяжению в квазистатических условиях при скорости деформации 1 $с^{-1}$. Исследования изменений в зеренной структуре материала проводили методом дифракции отраженных электронов (ДОЭ) с использованием электронного микроскопа Tescan Vega II LMU. Анализ полученных данных проведен на лицензионном программном обеспечении HKL-Channel 5.

Полученные данные об испытаниях на одноосное растяжение в квазистатических условиях со скоростью деформации 1 $с^{-1}$ и испытаниях на микротвердость свидетельствуют о достигнутом 52 % повышении значения временного сопротивления разрушению и 38 % повышении условного предела текучести. Данные полученные при испытаниях на микротвердость показывают, что численное значение микротвердости после четырех циклов прессования увеличилось в 2.8 раза и достигло величины $H_v = 112$ по сравнению с исходным, не превышающим $H_v = 41$.

Очевидно, что изменения механических параметров связаны с изменениями зеренной структуры материала. Карты зеренной структуры образцов из сплава 1560 в состоянии поставки и после обработки прессованием рифлением представлены на рисунке 2. Как видно из рисунка 2 четыре цикла прессования рифлением приводят к формированию в образце бимодальной зеренной структуры, доля малых зерен ($d_{ср}$ < 10 мкм) после обработки прессованием рифлением массовая доля малых зерен увеличивается в 1.8 раза. В то время как доля крупных зерен ($d_{ср}$ > 10 мкм) уменьшается на 10 %. Деформационная

структура после прессования рифлением представляет совокупность крупных зерен, которые под действием нагрузки приобретают вытянутую форму и массивов малых зерен, появившихся в результате процессов первичной и динамической рекристаллизации. Малые зерна имеют округлую форму, что является следствием процессов рекристаллизации.

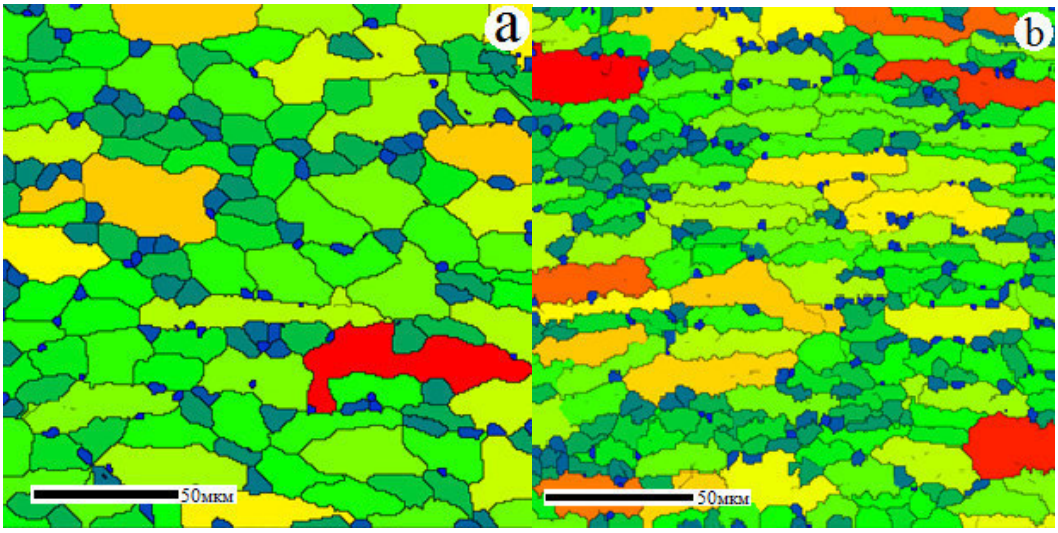


Рис. 2. Карты размеров зерен: a) образец в состоянии поставки, b) образец после ПР

Схожая зеренная структура наблюдалась ранее после интенсивной пластической деформации методом РКУП в алюминиевом сплаве 1570С.[3]

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что обработка листового проката прессованием рифлением, обеспечивает формирование бимодальной, частично рекристаллизованной и нагартованной структуры, что в свою очередь приводит к увеличению значения микротвердости, временного сопротивления разрушению, условного предела текучести. При этом предельная деформация до разрушения по прежнему остается достаточно высокой – 20%.

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания № 2014/223 (код проекта 1943).Исследования проведены с использованием оборудования центра коллективного пользования «Аналитический центр геохимии природных систем» Национального исследовательского Томского государственного университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Валиев Р.З. Создание наноструктурных металлов и сплавов с уникальными свойствами, используя интенсивные пластические деформации // Российские Нанотехнологии. – 2006. - Т. 1. - № 1-2. - С. 208-216.
2. Shin D.H., Park J., Kim Y., Park K. Constrained groove pressing and its application to grain refinement of aluminum. // Mater. Sci. Eng. - 2002. – 328. – pp. 98–103.
3. Автократова Е.В., Мухаметдинова О.Э., Ситдиков О.Ш., Маркушев М.В. Высокоскоростная сверхпластичность алюминиевого сплава 1570С с бимодальной структурой, полученной равноканальным угловым прессованием и прокаткой // Письма о материалах. - 2015. - Т. 5. - № 2. – С. 129-132.

ПРОВЕРКА ТЕРМИЧЕСКОГО МЕТОДА ИМИТАЦИИ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ В ЦИРКОНИЕВЫХ СПЛАВАХ

Ю. Му, Ю.С. Бордулев, В.Н. Кудияров

Научный руководитель: Ю.С. Бордулев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: 328745975@qq.com

EXAMINATION OF THERMAL TECHNIQUE OF RADIATION DEFECTS SIMULATION IN ZIRCONIUM ALLOYS

Y. Mu, Yu.S. Bordulev, V.N. Kudiiarov

Scientific Supervisor: Yu.S. Bordulev

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: 328745975@qq.com

Abstract. *This work is aimed to check the applicability of imitation technique for radiation defects formation in Zr1Nb and Zr2.5Nb alloys. This technique is based on long-term temperature treatment. Positron lifetime spectroscopy was implemented as a control technique in this research. It was shown that defects, which were created in the process of imitation in Zr1Nb alloy, are different from classical radiation defects. However, along with dislocations, some amount of vacancies, which are the radiation defects, was detected in Zr2.5Nb after the imitation process.*

Введение. Циркониевые сплавы используются в качестве констукционных материалов в ядерной энергетике. В процессе ядерной реакции, оболочки ТВЭЛов подвергаются облучению нейтронами и накапливают в себе структурные радиационные дефекты. Радиационное повреждение оболочек ТВЭЛов, вызванное потоком нейтронов является причиной изменений линейных размеров компонентов реактора, радиационного распухания и деформации материала. Данные процессы приводят к снижению срока эксплуатации ТВЭЛов. Таким образом, исследование процессов накопления радиационных дефектов в славах циркония является актуальной задачей для продления данного срока оболочек ТВЭЛов. Для того чтобы проводить исследования дефектной структуры материала после облучения, необходимо проводить облучение материалов на реакторе в течение длительного срока. Эти эксперименты требуют больших финансовых и временных затрат. В связи с этим актуальной проблемой также является разработка методов имитации радиационных дефектов. Один из таких методов имитации был разработан на базе ВНИИНМ им. Бочвара. При имитации, исследователи из данного центра ориентируются на механические свойства материала, которые после имитации становятся идентичными механическим свойствам материала после облучения. Однако, на сегодняшний момент не известно о реальном состоянии дефектной структуры материала после подобных воздействий.

Таким образом, целью данной работы является исследование дефектной структуры циркониевого сплава после термической обработки, имитирующей радиационные дефекты.

Для исследования дефектной структуры, в данной работе применялись методы электрон-позитронной аннигиляции. Данные методы являются наиболее чувствительным инструментом для исследования дефектной структуры материалов. Методы электрон-позитронной аннигиляции – это относительно новая технология ядерной физики. Электрон-позитронная аннигиляция (ЭПА) это процесс преобразования между массой и энергией частиц. Методы ЭПА используют излучение позитронной аннигиляции в конденсированной материи чтобы получить информацию о микроструктуре, распределении электронов по импульсам и типах дефектов в материале. Методика позитронов имеет много преимуществ в изучении вещества. Она обеспечивает неразрушающий метод, потому что информация передается из материала, через аннигиляционное излучение. Нет необходимости в специальной подготовке образцов. Самым главным преимуществом методов ЭПА является их высокая чувствительность к изменениям дефектной структуры материалов [1].

Для достижения поставленной цели необходимо было выполнить следующие задачи: 1) подготовить образцы Zr1Nb и Zr2.5Nb; 2) провести имитацию радиационных дефектов; 3) провести исследования методами позитронной аннигиляции; 4) проанализировать спектры позитронной аннигиляции.

Материалы и методы исследования. В качестве объекта исследования в данном эксперименте были выбраны сплавы циркония Э110 (Zr1Nb) и Э125 (Zr2,5Nb). Данные сплавы используются в качестве конструкционных материалов в российских ядерных реакторах типа ВВЭР. Образцы были вырезаны из листа в состоянии поставки при помощи электроискровой резки. После этого поверхность образцов была отшлифована.

Метод имитации заключался в отжиге образцов при температуре 400 °С в течение 24 часов. Данные образцы в дальнейшем будут именоваться как «имитационные». По результатам данного отжига, полученным в ВНИИНМ им. Бочвара, микротвердость образцов после облучения соответствует значению микротвердости образцов после испытаний на реакторе. Несколько образцов были подвержены технологическому отжигу при температуре 580 °С в течение 3 часа. Данные образцы далее будут именоваться как «исходные». Также несколько образцов были подвержены отжигу при температуре 847 °С в течение 54 часов. Данные образцы являются условно бездефектными и далее будут именоваться как «бездефектные» [2].

В качестве метода исследования дефектной структуры материала, в данной работе был применен метод спектрометрии по времени жизни позитронов (СВЖП) [1].

Результаты и обсуждение. Среднее время жизни позитронов в бездефектном образце циркония Э110 составило 163 пс что хорошо согласуется с литературными данными [2]. Это значение говорит о том, что данный образец можно считать бездефектным. Среднее время жизни в исходном образце циркония Э110 и Э125 составило 175 и 184 пс, что говорит о том, что в данном образце имеются структурные дефекты (наличие дефектов увеличивает время жизни позитронов в материале). Имитационный отжиг приводит к увеличению среднего времени жизни в обоих сплавах до значений 188 и 236 пс для сплавов Э110 и Э125, соответственно. Это говорит о том, что имитационный отжиг действительно индуцирует формирование дефектов в обоих сплавах.

Для получения более детальной информации о дефектной структуре, в данной работе был применен метод много-компонентного разложения спектров. В процессе данного разложения, были зафиксированы значения времени жизни позитрона в бездефектном цирконии (163 пс) [2], в дислокационной петле

циркония (215 пс) [3] и вакансии циркония (252 пс) [4]. Интенсивность компоненты вакансии в спектрах Zr1Nb (исходный), Zr1Nb (имитационный) и Zr2,5Nb (исходный) примерно равна нулю. Основными типами дефектов в Zr1Nb (исходный), Zr1Nb (имитационный) и Zr2,5Nb (исходный) являются дислокации (40, 60 и 53 %, соответственно). В образце Zr2,5Nb (имитационный) интенсивность вакансионной компоненты составила 59 %, в то время как интенсивность дислокаций составила 41 %.

Заключение. В ходе проделанной работы было изучено влияние температурного отжига, как имитационного метода создания радиационных дефектов, на дефектную структуру сплавов циркония Э110 и Э125. После имитационного отжига сплава Э110 (Zr1Nb) в спектре имеются только дислокации. Согласно литературным данным [5], - радиоционными дефектами являются вакансии и междоузельные атомы, а также кластеры. После имитационного отжига сплава Э125 (Zr2,5Nb) в спектре имеется как вакансии, так и дислокации. Таким образом, можно сделать вывод, что метод имитационного отжига является успешным для сплава Э125.

Помимо этого, было показано, что для исходного сплава Э110 (Zr1Nb) и сплава Э125 (Zr2,5Nb) технологический отжиг не удаляет все дефекты, поэтому данный метод отжига не является оптимальным для удаления дефектов. Возможно, хорошим решением будет продлить время отжига исходного сплава Э125 (Zr2,5Nb) или увеличить температуру отжига.

В образце Zr1Nb (имитационный) имеются только дислокации. Это говорит о том, что либо в образце не было вакансий, либо вакансии в образце диффундировали и сформировали дислокации в процессе имитационного отжига. Т.к. в Zr2,5Nb (имитационный) имеются вакансии, то я склоняюсь утверждать, что в сплаве Э110 (имитационный) вакансии также имелись в процессе имитации. В этом случае можно предположить, что наличие большего количества ниобия в сплаве Э125 закрепляет движение дефектов (как дислокаций, так и вакансий) при термической обработке. Это объясняет наличие дислокаций и вакансий в исходном и имитационном образце, соответственно. Таким образом, можно сделать предположение о том, что длительный отжиг циркониевых сплавов Э110 и Э125 при температуре 400 °C приводит к формированию вакансий, которые в дальнейшем также коагулируют в дислокации, что в принципе может происходить во время облучения данных материалов нейтронами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бордулев Ю. С., Лаптев Р. С. Спектрометр времени жизни позитронов [Электронный ресурс] // Современные техника и технологии: сборник трудов XIX Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых: в 3 т., Томск, 15-19 Апреля 2013. - Томск: ТПУ, 2013 - Т. 1 - С. 131-132. - Режим доступа: http://portal.tpu.ru:7777/science/konf/ctt/proceedings/2013.
2. Hood G. M., Eldrup M., Pedersen N. J., Positron Annihilation 5, ed.: Hasiguti R. R., Fujiwara K. - Japan Institute of Metals, Sendai, 1979. – 751 p.
3. Hatakeyama M., Toyama T., Yang J., Nagai Y., Hasegawa M., Ohkubo T., Eldrup M. and Singh B. N. Journal of Nuclear Materials // - J NUCL MATER, 2009, vol. 386, 852-855p.
4. Hood G. M. and McKee B. T. A. 1978 J. Phys. F: Met. Phys. 8 1457-65.
5. Углов В. В. Радиационные эффекты в твердых телах // - Минск : БГУ, 2011. -207с.

ОБМЕННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В ПИРОХЛОРОВЫХ ВАНАДАТАХ LU2V2O7, Y2V2O7: AB INITIO ПОДХОД

Д.В. Назипов, А.Е. Никифоров, В.А. Чернышев
Научный руководитель: профессор, д.ф-м.н. А.Е. Никифоров
Уральский федеральный университет,
Россия, г.Екатеринбург, ул. Мира, 19, 620002
E-mail: qwear0@gmail.com

EXCHANGE INTERACTION IN PYROCHLORE VANADATES LU2V2O7, Y2V2O7: AB INITIO APPROACH

D.V. Nazipov, A.E. Nikiforov, V.A. Chernyshev
Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.E. Nikiforov
Ural Federal University, Russia, Yekaterinburg, Mira str., 19, 620002
E-mail: qwear0@gmail.com

Abstract. *In this work first principles study of electron structure and exchange coupling constants in $Lu_2V_2O_7$ and $Y_2V_2O_7$ crystals has been performed in terms of unrestricted Hartree-Fock and hybrid exchange–correlation density functional (DFT)/Hartree–Fock (HF) methods using the solid state calculations package CRYSTAL. We have calculated values of exchange coupling constant for different percentages of HF contribution to the exchange energy. The best agreement with the experiment is achieved when the percentage of HF contribution is 100% J=8,18 meV and J=7,71 meV for $Lu_2V_2O_7$ and $Y_2V_2O_7$ correspondingly. Using model approach wave functions and splitting of 3d level of V^{4+} ion under the crystal field have been obtained for both investigated compounds in approximation of point charges including spin-orbital interaction.*

Магнитные соединения со структурой пирохлора $R_2M_2O_7$ (R – редкоземельный ион или иттрий; M – ион переходного металла) в последнее время привлекают особый интерес исследователей, как с экспериментальной, так и с теоретической точки зрения [1]. Пирохлоры являются сильно фрустрированными магнетиками. Одна из причин возникновения уникальных магнитных состояний в данных соединениях – это геометрически фрустрированная кристаллическая структура. Соединения $Lu_2V_2O_7$ и $Y_2V_2O_7$ являются моттовскими диэлектриками и ферромагнетиками $T_c = 73K$, вопреки тому, что обычно ферромагнетизм приводит к металлическому поведению [2]. Кроме того, $Lu_2V_2O_7$ интересен в связи с открытием эффекта Холла на магнонах [3].

Таким образом, исследование микроскопических механизмов ферромагнитного упорядочения в пирохлоровой решетке является актуальной задачей в настоящее время.

Расчет обменного интеграла проводился в рамках гамильтониана Гайзенберга.

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\sum_{i,j} J_{ij}\hat{S}_i\hat{S}_j$$

Согласно методике, описанной в [4] обменный интеграл можно выразить через разницу энергий между ферромагнитным и антиферромагнитным состояниями системы. В исследуемых соединениях

выражение имеет вид:

$$J = -\frac{1}{2}\Delta E_{FM-AFM}$$

Для расчета энергии ферромагнитного и антиферромагнитных состояний проведены первопринципные расчеты в программе CRYSTAL09 в приближении молекулярных орбиталей ЛКАО. Расчеты были проведены методом неограниченного Хартри-Фока, а также в рамках теории функционала плотности с гибридным функционалом B3LYP. Обменно-корреляционный потенциал B3LYP включает в себя обменную энергию рассчитанную в приближении обобщенных градиентов GGA, а доля обмена Хартри-Фока составляет 20%.

Для ионов V^{4+}, O^{2-} использовались полноэлектронные базисы гауссовского типа. Немагнитный ион Lu описывался псевдопотенциалом Хэя-Уадта в приближении малых остовов. Все использованные базисы были оптимизированы.

В рамках исследования, проведены расчеты обменного интеграла при разных долях Хартри-Фоковского вклада в обменную энергию. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1

Величины обменного интеграла J , мэВ

	Расчет				Эксп. [5]
Метод (функционал)	UHF	DFT(B3LYP)			
Доля HF обмена (%)	100	20	75	100	
$Lu_2V_2O_7$	10.42	16.86	9.91	8.18	8.22
$Y_2V_2O_7$	9.67	14.41	9.26	7.71	-

Экспериментальное значение получено в работе [5] из спектров спиновых волн, измереных с помощью неупругого рассеяния нейтронов.

Как можно видеть из таблицы 1, увеличение доли нелокального HF-обмена в функционале B3LYP улучшает согласие с экспериментом. Наилучшее согласие достигается, когда доля HF обмена равна 100%. Заметим также, что B3LYP со 100% HF обмена дает результат более близкий к эксперименту, чем сам метод Хартри-Фока. Таким образом, можно предположить, опосредованное влияние корреляций на величину обменного интеграла.

Кристаллическая структура исследуемых соединений рассчитана из *ab initio* методом DFT в программе *CRYSTAL09*. Рассчитанные параметры решетки для исследуемых соединений представлены в таблице 2. Результаты в хорошем согласии с экспериментом [6].

Таблица 2

Постоянная решетки, Å

	Расчет	Эксперимент [6]
$Lu_2V_2O_7$	9.939	9.933
$Y_2V_2O_7$	10.021	10.014

Для получения картины расщепления уровня $3d^1$ иона V^{4+} в кристаллическом поле и нахождения волновых функций в модельном подходе проведена диагонализация на $d_\mu(\mu=\xi,\eta,\zeta,\theta,\varepsilon)$-функциях в потенциале точечных зарядов, а также с учетом спин-орбитального взаимодействия. При этом константа спин-обитального взаимодействия взята равной $\lambda = 80\ см^{-1}$. Координаты ионов были взяты из *ab initio* расчета кристаллической структуры, начало координат находилось на ионе V^{4+}.

Результаты для соединений $Lu_2V_2O_7$ и $Y_2V_2O_7$ представлены на рисунке 1. Учет спин-орбитального

взаимодействия привел к сравнительно небольшому расщеплению уровней, в случае $Lu_2V_2O_7$ расщепление уровней e_g' и e_g составило 22 и 105 см$^{-1}$ соответственно, а в случае $Y_2V_2O_7$ 18 и 82 см$^{-1}$.

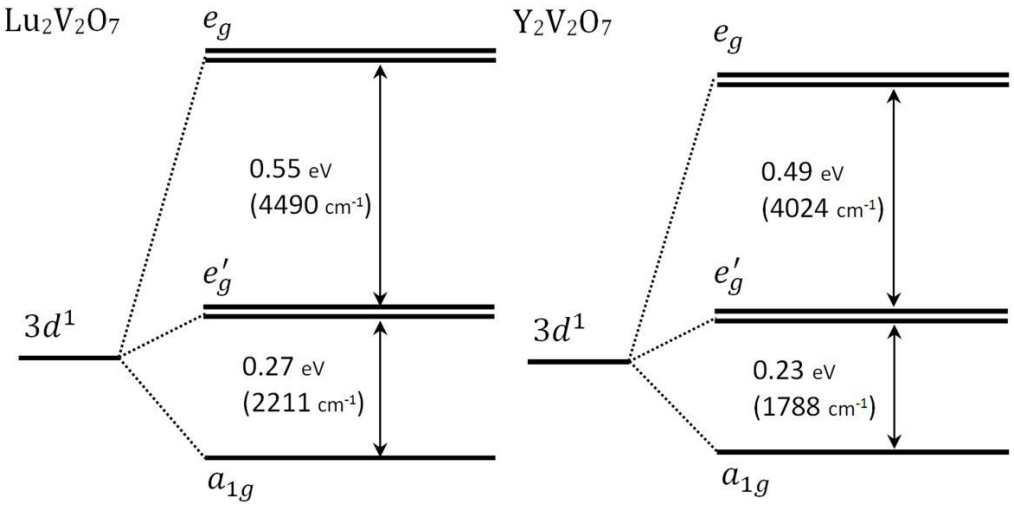


Рис. 1. Структура электронных уровней иона V^{4+} в соединении $Lu_2V_2O_7$, $Y_2V_2O_7$

Важным параметром является расстояние по энергии между основным состоянием и первым возбужденным (Δ). В результате расчетов получены значения Δ≈0.27 эВ для $Lu_2V_2O_7$ и Δ≈0.23 эВ для $Y_2V_2O_7$.

Конкуренция между обменным взаимодействием и кристаллическим полем при сравнимых значениях Δ и J , может приводить к возникновению уникальных магнитных состояний с сильными флуктуациями, таких как «орбитальная жидкость» [7]. Результаты данной работы показали, что в исследуемых соединениях такие состояния не могут наблюдаться, так как $\Delta \gg J$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Garden J.S., Gingras M.J., Greedan J.E. Magnetic pyrochlore oxides // Rev. Mod. Phys. – 2010. – V. 82. – P. 53-107.
2. Shamoto S., Nakano T., Nozue Y., Kajitani T. Substitution effects on ferromagnetic Mott insulator Lu2V2O7 // J. Phys. Chem. Solids. – 2002. – V. 63. – P. 1047.
3. Onose Y., Ideue T., Katsura H., Shiomi Y., Nagaosa N., Tokura Y. Observation of magnon Hall effect // Science. – 2010. – V. 329. – № 5989. – P. 297-299.
4. Kahn O. Molecular Magnetism. – NY:VCH Publishers, 1993.
5. Mena M. Perry R.S., Perring T. G., Le M.D., Guerrero S., Storni M., Adroja D.T., Rüegg Ch., McMorrow D.F. Spin-Wave Spectrum of the Quantum Ferromagnet on the Pyrochlore Lattice Lu2V2O7 // Phys. Rev. Lett. – 2014. –V. 113. – № 047202.
6. Knoke G.T., Niazi A., Hill J.M., Johnson D.C. Synthesis, structure, and ferromagnetism of the oxygen defect pyrochlore system $Lu_2V_2O_{7-x}$ (x=0.40-0.65) // Phys. Rev. B. – 2007. – V. 76. – № 054439.
7. Balents L. Spin liquids in frustrated magnets // Nature. – 2010. – V. 464. – № 7286. – P. 199-208.

МОДЕЛИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ АММИАЧНО-ХЛОРИДНЫХ МАТОЧНЫХ РАСТВОРОВ

И. Ю. Никишкин

Научный руководитель: доцент, к.ф-.м.н. А. Г. Каренгин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: semenou.semen@yandex.ru

MODELING AND INVESTIGATION OF THE PLASMA TREATMENT OF AMMONIUM CHLORIDE MOTHER LIQUOR

I.Yu. Nikishkin

Scientific Supervisor: Doc., к.ф-.м.н. A. G. Karengin

National Research Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: semenou.semen@yandex.ru

Abstract. *This article presents the results of the process simulation plasma processing ammonium chloride stock solutions. The process was conducted in a wide range of temperature and mass fraction of air plasma and coolant. The results can be used in the development of technology for efficient plasma treatment of a variety of radiation-contaminated water and salt wastes as fuel compositions, as well as other liquid radioactive waste produced by the Russian closed nuclear fuel cycle.*

В настоящее время одной из проблем ядерной энергетики является обращение с радиационно-загрязненными отходами. За время многолетней работы предприятий ядерного топливного цикла накоплены и ежегодно образуются огромные объемы низко- и среднеактивных водно-солевых отходов (азотнокислые экстракционные рафинаты, аммиачно-хлоридные маточные растворы, аммиачные маточные растворы и др.), которые размещаются в бассейнах-хранилищах [1].

По действующей технологии, в первую очередь направляют на переработку из бассейнов иловые отложения, которые подвергают обезвоживанию, термообработке (выпаривание и прокалка) для уменьшения объема, а затем на цементирование или битумизацию и далее на длительное хранение или захоронение [2-5]. Данная технология многостадийна и требует значительных трудо- и энергозатрат на их обработку.

Плазменная обработка является одностадийным, гибким и наиболее универсальным методом обработки водно-солевых растворов для получения как простых, так и сложных оксидов металлов многоцелевого назначения [6]. Основными достоинствами данного способа является: высокая скорость процесса; большое число каналов воздействия на физико-химические свойства целевых продуктов; возможность синтеза сложных оксидных соединений, а также высокая химическая активность получаемых целевых продуктов. Однако плазменная обработка только водно-солевых растворов требует огромных энергозатрат на их обработку (2–4 МВт·ч/т).

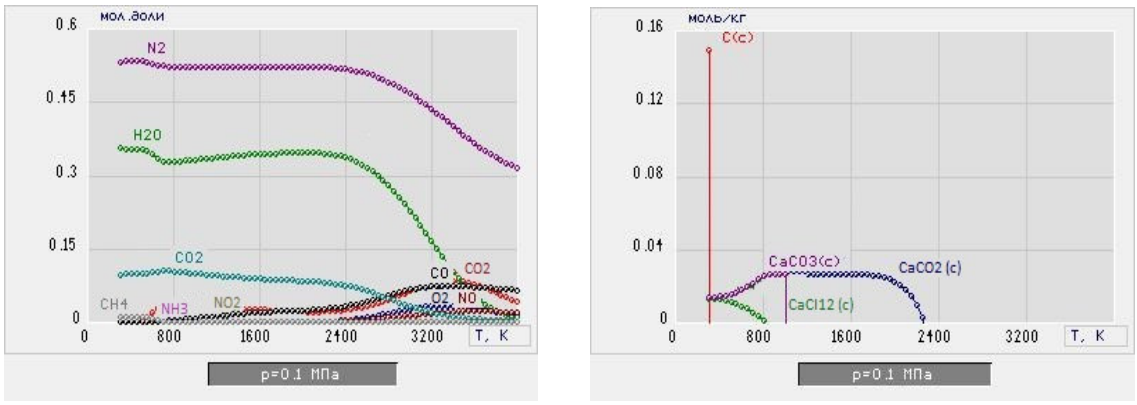
Существенное снижение энергозатрат на процесс плазменной обработки водно-солевых растворов (отходов) может быть достигнуто при их обработке в виде оптимальных по составу диспергированных горючих водно-солеорганических композиций [7].

В работе представлены результаты термодинамического моделирования процесса обработки в воздушной плазме водно-солевых отходов в виде аммиачно-хлоридных маточных растворов, имеющих следующий характерный состав (г/л): ВСО (NH_4NO_3 – 70-80; $Ca(NO_3)_2$ – 20; $CaCl_2$ – 5; NH_4Cl – 4; ПАВ – 0,2-0,3; U – менее 0,002; H_2O – остальное) [5].

На первом этапе проведен расчет показателей горючести различных по составу водно-солеорганических композиций на основе ВСО и этанола (ацетона) и определена горючая композиция, имеющие низшую теплоту сгорания не менее 8,4 МДж/кг и обеспечивающая энергоэффективную плазменную обработку данных отходов: ВСОК (67 % ВСО : 37 % этанол).

Для определения оптимальных режимов исследуемого процесса проведены расчёты равновесных составов газообразных и конденсированных продуктов плазменной обработки ВСОК в воздушной плазме. Расчёты проведены при атмосферном давлении (0,1 МПа), в широком диапазоне температур (300÷4000 К) и массовых долей воздушного плазменного теплоносителя (10 %–90 %). Для расчётов использовалась лицензионная программа «TERRA».

При этом, для каждой водно-органической композиции подбиралась такая минимальная массовая доля воздуха, которая обеспечивала полное окисление органического растворителя (ацетон, спирт). На рисунке 1 представлены характерные равновесные составы основных газообразных (а) и конденсированных (б) продуктов плазменной обработки ВСОК в воздушной плазме при массовой доле воздушного теплоносителя 74%.

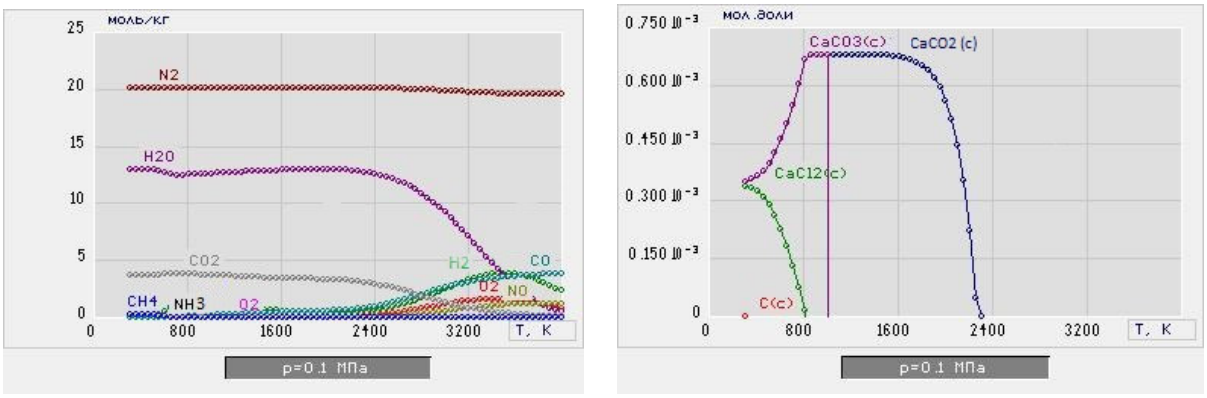


а) *б)*

Рис. 1. Равновесный состав газообразных (а) и конденсированных (б) продуктов плазменной обработки водно-солевых отходов в виде ВСОК в воздушной плазме (26 % Воздух : 74% ВСОК)

Из анализа равновесных составов следует, что при массовой доле воздушного плазменного теплоносителя 74 % основными газообразными продуктами плазменной обработки данных отходов в виде ВСОК при температурах до 1500 К являются N_2, H_2O, и CO_2. При температурах до 800 К образуется значительное количество сажи С(с) в конденсированной фазе, а в интервале температур 800-1500 К основными продуктами в конденсированной фазе являются CaO(c) и $CaCO_3$,

На рисунках 2,а и 2,б представлены характерные равновесные составы газообразных и конденсированных продуктов плазменной обработки отходов в виде ВСОК при массовой доле воздушного плазменного теплоносителя 75 %.



а) *б)*

Рис. 2. Равновесный состав газообразных (а) и конденсированных (б) продуктов плазменной обработки водно-солевых отходов в виде ВСОК в воздушной плазме (25 % Воздух : 75 % ВСОК)

Увеличение массовой доли воздушного теплоносителя с 74 % до 75 % не приводит к существенному изменению состава основных газообразных N_2, H_2O, и CO_2) и конденсированных продуктов (CaO(c) и $CaCO_3$), но приводит к почти полному исчезновению сажи C(c) в составе конденсированных продуктов.

Отсутствие сажи C(c) и незначительное количество CO, NO, NO_2 указывает на то, что процесс плазменной обработки ВСОК при массовой доле воздушного плазменного теплоносителя 75 % будет идти в экологически безопасном режиме.

Таким образом, на основе результатов термодинамического моделирования исследуемого процесса показано, что их обработка в виде оптимальных по составу ВСОК может обеспечить не только их одностадийную и энергоэффективную обработку в воздушной плазме, но и позволит многократно сократить объемы отходов.

Результаты проведенных исследований могут быть использованы при разработке энергоэффективной технологии плазменной обработки различных радиационно-загрязненных водно-солевых отходов в виде горючих композиций, а также других жидких радиоактивных отходов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пантелеев Ю.А., Александрук А.М., Никитина С.А., Макарова Т.П., Петров Е.Р., Богородицкий А.Б., Григорьева М.Г. Аналитические методы определения компонентов жидких радиоактивных отходов. Л.: Труды Радиевого института им. В. Г. Хлопина, 2007. – Т. XII. – С. 124-147.
2. Никифоров А.С., Кулиниченко В.В., Жихарев М.И. Обезвреживание жидких радиоактивных отходов. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 184 с.
3. Рябчиков Б.Е. Очистка жидких радиоактивных отходов. – М.: ДеЛи принт, 2008. – 512 с.
4. Туманов Ю.Н., Плазменные и высокочастотные процессы получения и обработки материалов в ядерном топливном цикле. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003. – 760 с.
5. Karengin A.G., Karengin A.A., Novoselov I.Yu., Tundeshev N.V.. Calculation and Optimization of Plasma Utilization Process of Inflammable Wastes after Spent Nuclear Fuel Recycling, Advanced Materials Research, Volume 1040 (2014) 433-436.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ СПЛАВА ВТ10 ПОСЛЕ ЕГО ОБРАБОТКИ ИОНАМИ МЕДИ

А.В. Никоненко, М.П. Калашников, В.П. Сергеев
Научный руководитель: доцент, к.ф-м.н. М.В. Федорищева
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, Ленина, 36, 634050
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
Россия, г.Томск, Академический 2/4, 634055
fed_mv@mail.ru

THE STRUCTURE AND PHASE COMPOSITION OF THE SURFACE LAYER OF SAMPLES UNDER PROCESSING OF TITANIUM ALLOYS BY COPPER IONS

A.V. Nikonenko., M.P. Kalashnikov, V.P. Sergeev
Scientific Supervisor: Ass. Prof., Dr. M.V. Fedorischeva
National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str. 36, 634050
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
Institute of Strength Physics and Materials Science, SB RAS, Russia, Tomsk, av. Academicheskii, 2/4, 634055
fed_mv@mail.ru

Abstract. *Phase composition, structure and morphology of the surface of the VT10 titanium alloy modified by copper ions were investigated by X-ray, SEM and TEM. It was established that the phase structure and morphology of the surface layers of the VT1-0 alloys depend on time of treatment.*

Титан по своим физико-механическим свойствам и технологичности превосходят большинство современных конструкционных материалов, включая самые распространенные: сталь и алюминий. Он характеризуется высокой температурой плавления и удельным электросопротивлением, прочностью, сравнимой с большинством марок легированных сталей, коррозионной стойкостью в воздухе, воде и химически агрессивных средах и многими другими полезными свойствами.

Перспективным направлением повышения эксплуатационных свойств конструкционных материалов является ионно-пучковая модификация [1]. С помощью обработки сильноточными потоками тяжелых ионов низкой энергии можно эффективно модифицировать поверхностный слой, изменять его структурно-фазовое состояние [2]. При этом могут улучшаться триботехнические, механические свойства, в том числе, усталостные характеристики конструкционных материалов [2].

Обработку образцов титана проводили с помощью вакуумно-дугового источника ионов металлов с энергией 0,5…2,5 keV и плотностью тока 2…20 мА/см^2 на вакуумной установке УВН-05МД «Квант». Образец помещался в камеру на предметный стол напротив ионного источника для ионной бомбардировки. Температура образцов в процессе ионной бомбардировки поднималась до 900-1000К.

Фазовый состав поверхностного слоя модифицированных подложек исследовали методом рентгеноструктурного анализа (РСА) на дифрактометре ДРОН-7 (Буревестник, Россия) в Co-K_α и методом электронной микроскопиив. Для расшифровки рентгенограмм использовали банк данных JCPDS.

Целью работы было исследовать влияние длительности процесса предварительной обработки ионами меди на микроструктуру и фазовый состав поверхностного слоя сплава ВТ1-0.

Методом рентгеноструктурного анализа показано, что сплав ВТ1-0 в исходном состоянии представляет собой α-фазу как видно из рис. 1. Установлено, что в зависимости от времени обработки ионами меди титанового сплава может существенно изменяться структурно-фазовое состояние поверхности титана. По равновесной диаграмме состояния в системе Cu-Ti возможно существование следующих фаз: TiCu, Ti_2Cu_3, Cu_4Ti_3, Cu_2Ti и Cu_3Ti [3].

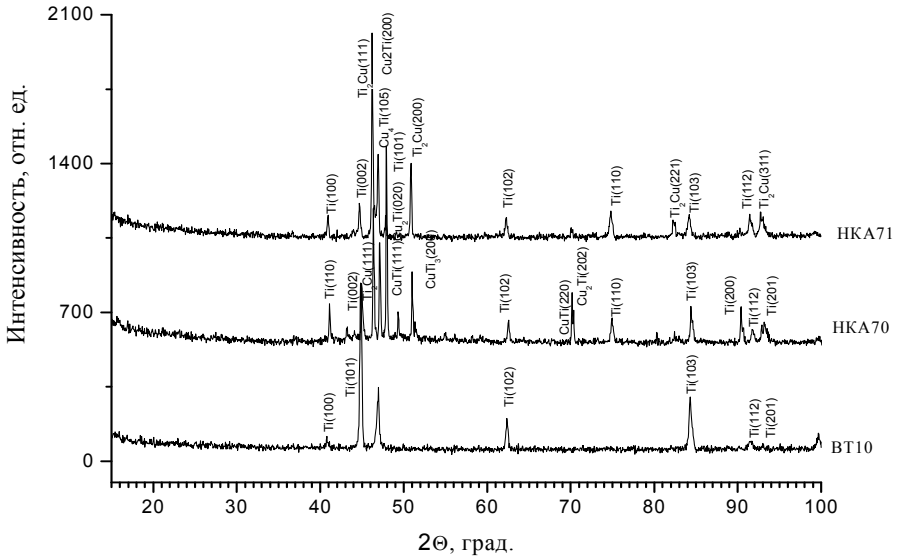


Рис.1. Рентгенограммы сплава ВТ10 при обработке ионами меди при разной продолжительности обработки

На рис.1. приведены рентгенограммы сплава ВТ1-0 при разном времени обработки. Видно, что фазовый состав образцов существенно меняется. При обработке ионами меди, кроме α титана появляются интерметаллидные фазы диаграммы состояния Cu-Ti, которые, как известно, имеют более высокие механические свойства, чем α-Ti и β-Ti. Видно, что сначала появляются фазы, обогащенные Ti, такие как $CuTi_3$ с тетрагональной решеткой P4/mmm с параметрами a=4,258, c=3,594 Å, затем с увеличением продолжительности обработки появляются фазы обогащенные медью, такие как Cu_2Ti с орторомбической решеткой Amm2 с параметрами a = 4,363, b = 7,977, c=4,478 Å.

Тонкую структуру ионно-модифицированного слоя титановых сплавов исследовали методом электронной микроскопии. На рис.2 приведено поперечное сечение титанового сплава ВТ10 модифицированного ионами меди. Как установлено методом ПЭМ с использование методики темнопольного изображения, поперечное сечение модифицированного образца сильно неоднородно. Условно его можно разделить на несколько зон: материал титанового сплава ВТ10 практически в

исходном состоянии (< 4 мкм, рис.1,а). Далее идет переходная зона, имеющая в своем составе такие фазы как CuTi, Cu_4Ti_3, которые располагаются в матрице a-Ti, имеющего дендритную структуру (рис.1,в). Интересно отметить, на участках фазы Cu_4Ti_3 располагаются включения фазы CuTi (рис.1,г).

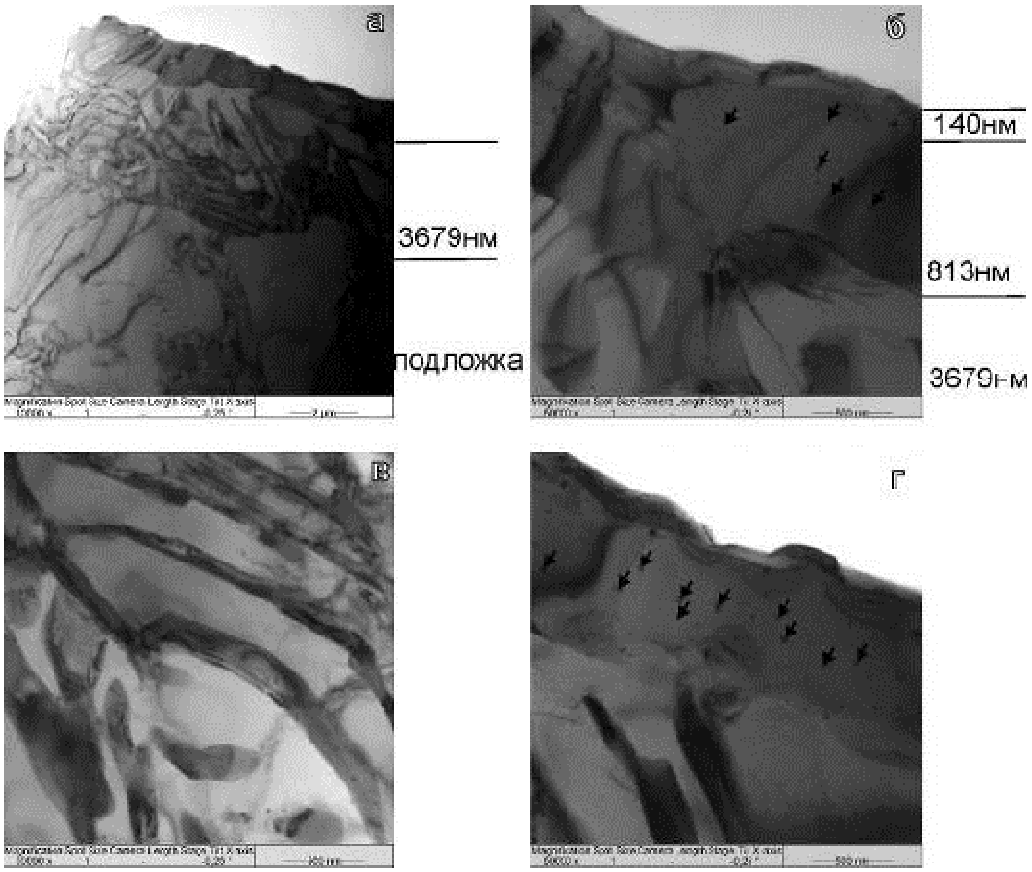


Рис.2. Электронно-микроскопическое изображение модифицированной ионами меди поверхности титана ВТ10 (7,5 мин): а- общий вид поперечного сечения модифицированной поверхности, б-поперечное сечение, цифрами обозначены слои с разной структурой; в-дендритная структура промежуточного слоя, г-тонкая структура модифицированного слоя, черными стрелками обозначены фазы второго уровня

Таким образом, обработка поверхности титанового сплава ВТ23 ионами меди приводит к изменению фазового состава, морфологии поверхности, к существенному увеличению микротвердости.

Работа выполнена в рамках основной научной программы исследований академии наук за 2013-2020 годы и в рамках государственного задания Минобрнауки России №3.295.2014/к и при финансовой поддержке РФФИ № 16-48-700198

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сергеев В.П., Федорищева М.В., Сергеев О.В., Сунгатулин А.Р., Панин В.Е. // Изв. ВУЗов. Физика. - 2012.-55.- № 6/2.- С.139 – 146.
2. Sergeev V.P., Fedorischeva M.V., Neufeld V.V., Kalashnikov M.P. // Advanced Materials Research.- 2014. - 880. - С. 184-189.
3. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник в 3 томах. Т. 2 / Под общ. ред.Лякишева Н.П. М.: Машиностроение, 1997. - 1024 с.

ВЛИЯНИЕ ДОЗЫ ОБЛУЧЕНИЯ ИОНАМИ АЛЮМИНИЯ НА ФОРМУ И РАЗМЕР ЗЕРЕН В ИОННО-ЛЕГИРОВАННОМ СЛОЕ УМЗ-ТИТАНА

А.В. Никоненко[1], Н.А. Попова[2,3], Е.Л. Никоненко[2,4], М.П. Калашников[3]

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. И.А. Курзина И.А.[1]

[1]Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

[2]Томский государственный архитектурно-строительный университет,

Россия, г. Томскпл. Соляная, 2, 634003

[3]Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,

Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/1, 634021

[4]Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: kurzina99@mail.ru

GRAIN SHAPE AND SIZE MODIFIED BY ALUMINUM IONS IN ULTRAFINE TITANIUM LAYER

A.V. Nikonenko[1], N.A. Popova[2,3], E.L. Nikonenko[2,4], M.P. Kalashnikov[3]

Scientific Supervisor: Prof. Dr. I.A. Kurzina[1]

[1]National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin Ave., 36, 634050

[2]Tomsk State University of Architecture and Building, Russia, Tomsk, Solyanaya Sq., 2, 634003

[3]Institute of Strength Physics and Material Science SB RAS, Russia, Tomsk, Akademicheskii Ave., 8/2, 634021

[4]National Research Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin Ave., 30, 634050

E-mail: kursina99@mail.ru

Abstract. *The paper presents TEM investigations of the grain shape and size in the centre of titanium layer modified by aluminum ions depending on their implantation dosage. The average grain size is determined in the both longitudinal and transverse directions. The grain size distribution plots are constructed in this paper. Investigations show that the grain size decreases with the increase of the ion-implantation dosage. Also, the reduction of the grain anisotropy factor is observed.*

Цель настоящей работы – анализ и сравнение результатов исследования зеренной структуры ультрамелкозернистого (УМЗ) титана до и после имплантации ионами алюминия. Имплантация осуществлялась различными дозами, а именно: $1\cdot10^{17}$, $5\cdot10^{17}$ и $1\cdot10^{18}$ ион/см^2.

Материал и методика эксперимента

Объектом исследования являлись образцы титана марки ВТ1-0. УМЗ-состояние было получено комбинированным методом многократного одноосного прессования (*abc*-прессование) с последующей многоходовой прокаткой в ручьевых валках при комнатной температуре и дорекристаллизационным отжигом [1]. Ионная имплантация проведена на ионном источнике MEVVA-V.RU [2] при температуре 623К, ускоряющем напряжении 50 кВ, плотности тока ионного пучка 6,5 мА/см^2, расстоянии 60 см от ионно-оптической системы. Вариация дозы облучения ($1\cdot10^{17}$, $5\cdot10^{17}$ и $1\cdot10^{18}$ ион/см^2) достигалась за счет изменения времени облучения (0,5 ч; 3 ч.; 5,25 ч.). Для анализа химического состава имплантированного ма-

териала использован оже-электронный спектрометр 09ИОС [3]. Изучение зеренной структуры проведено на просвечивающем электронном микроскопе ЭМ-125К при ускоряющем напряжении 120 кВ.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Проведенные исследования показали, что в структуре УМЗ-титана перед имплантацией присутствуют сильно вытянутые элементы (зерна) с хорошо выраженной текстурой. Электронно-микроскопическое изображение тонкой структуры приведено на рис.1а. Проведенные измерения поперечных и продольных размеров зерен показали, что их поперечный размер находится в интервале 0,05–0,30 мкм (рис.1б). Около 75% объема в структуре занимают зерна с размерами менее 0,2 мкм. Функция распределения – одно-

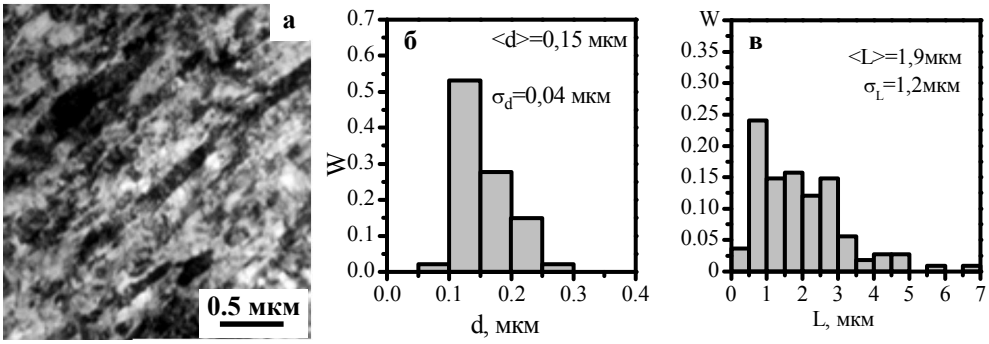


Рис.1. Электронно-микроскопическое изображение (а) и распределения зерен по размерам: б – поперечный размер d, в – продольный L до ионной имплантации

модальная. Средний размер составляет величину <d> = 0,15±0,04 мкм. Максимум функции распределения находится вблизи среднего значения. Продольный размер зерен находится в интервале 0,1–7,0 мкм. Функция распределения – также одномодальная с максимумом вблизи среднего значения. Средний продольный размер составляет величину <L> = 1,9±1,2 мкм. Коэффициент анизотропии зерен K = L/d составляет величину 12,7. Таким образом, здесь уместно говорить о формировании полосовой фрагментированной структуры. Неоднородный дифракционный контраст внутри зерен и размытость границ свидетельствуют о высоких внутренних напряжениях и скалярной плотности дислокаций.

В результате ионного воздействия наблюдается значительное изменение зеренного состояния титана. Электронно-микроскопические изображения зеренной структуры и распределения зерен по размерам, полученные при разных дозах имплантации, представлены на рис.2. Хорошо видно, что с ростом дозы имплантации происходит уменьшение продольного размера зерен титана и при максимальной дозе его средняя величина составляет 0,7 мкм. Уменьшается и поперечный размер зерна, при максимальной дозе его величина составляет 0,12 мкм. При этом функции распределения как поперечных размеров, так и продольных остаются одномодальными. Максимумы функций, по-прежнему, находятся вблизи их средних значений. С изменением дозы имплантации наблюдается уменьшение коэффициента анизотропии, а именно, при дозе имплантации $1\cdot10^{17}$ ион/см^2 K = 8,5, при $5\cdot10^{17}$ ион/см^2 K = 6,9 и при $1\cdot10^{18}$ ион/см^2 K = 5,8. Это означает, что, во-первых, имплантация приводит к снижению анизотропии зерен и, во-вторых, по мере увеличения дозы имплантации зерна становятся все более изотропными. Значительное изменение структуры связано, в первую очередь, с энергетическим воздействием в условиях имплантации.

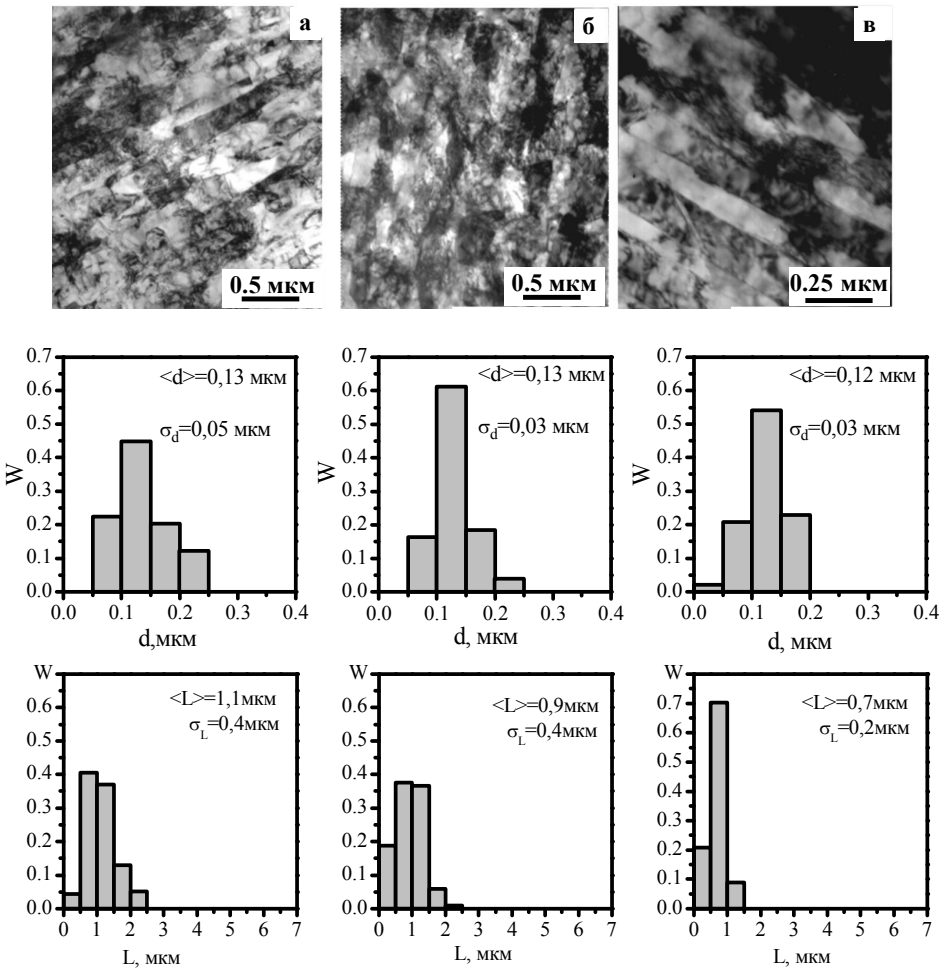


Рис.2. Электронно-микроскопические изображения и распределения зерен по размерам (d-поперечный и L-продольный размер) в УМЗ-титане после ионной имплантации с дозами облучения: а – $1 \cdot 10^{17}$, б – $5 \cdot 10^{17}$, в – $10 \cdot 10^{17}$ ион/см^2

А так как увеличение дозы имплантации происходит за счет повышения её длительности, то реструктуризация материалов происходит как вследствие энергетического воздействия, так и в результате локального повышения температуры в условиях имплантации.

Работа выполнена в рамках гос. задания Минобрнауки России № 461 и при финансовой поддержке РФФИ № 16-48-700198.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ерошенко А.Ю., Шаркеев Ю.П., Толмачев А.И. и др. Структура и свойства объемного ультрамелкозернистого титана, полученного *abc*-прессованием и прокаткой // Перспективные материалы. – 2009. – №7. – С.107-112.
2. Savkin K.P., Nikolaev A.G., Oks E.M., Yushkov G.Yu. Ion beam Mass and Charge Composition for the Vacuum Arc Mevva-V.RU Metal Ion Source with Compound Cathodes // Prock. 9th Int. Conf. on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows. – Tomsk: Tomsk Polytechnic University, 2008. – P.68-71.
3. Курзина И.А., Попова Н.А., Никоненко Е.Л. и др. Влияние дозы ионного воздействия алюминием на структуру и фазовый состав ультрамелкозернистого титана // Изв. РАН. Серия физическая. – 2013. – Т.77. – №11. – С.1669-1672.

ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИИ НА СТРУКТУРУ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ЗОНЫ ТЕРМИЧЕСКОГО ВЛИЯНИЯ СВАРНОГО ШВА СТАЛИ Ст3сп*

Е.А. Ожиганов[1], Н.А. Попова[2], Е.Л. Никоненко[2]

Научный руководитель: профессор, д.т.н. А.Н. Смирнов[1,3]

[1]ООО «Кузбасский центр сварки и контроля»,

Россия, г. Кемерово, пр. Ленина, 33/2, 650055;

[2]Томский государственный архитектурно-строительный университет,

Россия, г. Томск, пл. Соляная, 2, 634003;

[3]Кузбасский государственный технический университет, Россия, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28, 650000

E-mail: zhigan84@mail.ru

THE STRUCTURE AND PHASE COMPOSITION OF HEAT EFFECTED ZONE OBSERVED IN WELDED JOINT OF THE TYPE St3 STEEL AFTER DEFORMATION

E.A. Ozhiganov[1], N.A. Popova[2], E.L. Nikonenko[2]

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.N. Smirnov[1,3]

[1]LLC “Kuzbass Center of Welding and Control”, Russia, Kemerovo, Lenin Str., 33/2, 650055;

[2]Tomsk State University of Architecture and Building, Russia, Tomsk, Solyanaya Sq., 2, 634003;

[3]Kuzbass State Technical University, Russia, Kemerovo, Vesennyaya Str., 28, 650000

E-mail: zhigan84@mail.ru

Abstract. *The paper presents TEM investigations of the structural and phase conditions of the heat effected zone of a welded joint made by electrode welding in the type St3 steel parts subjected then to plastic tensile deformation at room temperature. The object of investigation is the weld zone between deposited and base metals. The effect of de-formation is shown for the morphology, defect structure, and parameters of welded joint and base metal materials.*

Исследование изменения структуры, фазового состава и механических свойств сварных соединений в зависимости от сроков эксплуатации и условий работы сварного изделия является в настоящее время актуальной задачей. Наиболее опасными местами сварных соединений, которые приводят к образованию трещин и различных дефектов, существенно снижающих прочность и надежность сварных изделий, являются места стыков наплавленного и основного металлов. Поэтому целью работы явилось детальное исследование структуры зоны термического влияния сварного соединения вблизи стыка наплавленного и основного металла и влияние пластической деформации на фазовый состав и его дефектную структуру.

Материал и методика эксперимента

Материалом исследования служило сварное соединение, образованное ручной дуговой сваркой. Основным (свариваемым) металлом являлась сталь Ст3сп (ГОСТ 380-2005), электродом – Э-50А. Деформация образца на квазистатическое активное растяжение проводилась на универсальной испытательной машине Instron 1185 до ε = 5% при нагрузке 370 МПа. Исследования выполнялись в зоне термического влияния в дух точках: 1) в зоне основного металла – на расстоянии 1 мм от стыка наплавленного и основного металлов, 2) в зоне металла шва – на расстоянии 0,5 мм от стыка. Изучение структуры и фазово-

*Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 14-19-00724

го состава проводилось методом просвечивающей дифракционной электронной микроскопии на тонких фольгах с применением электронного микроскопа ЭМ-125 при ускоряющем напряжении 125 кВ. Рабочее увеличение в колонне микроскопа составляло 25000 крат.

Результаты и их обсуждение

Проведенные исследования показали, что в исходном (ε = 0) состоянии матрица как основного металла, так и металла шва представляет собой α-фазу – твердый раствор углерода и легирующих элементов в α-Fe с ОЦК кристаллической решеткой. Морфологическими составляющими α-фазы являются перлит и феррит. Электронно-микроскопические изображения перлитной и ферритной составляющих представлены на рис.1а-б и д-е соответственно. Объемные доли их при ε = 0 в основном металле и в металле шва

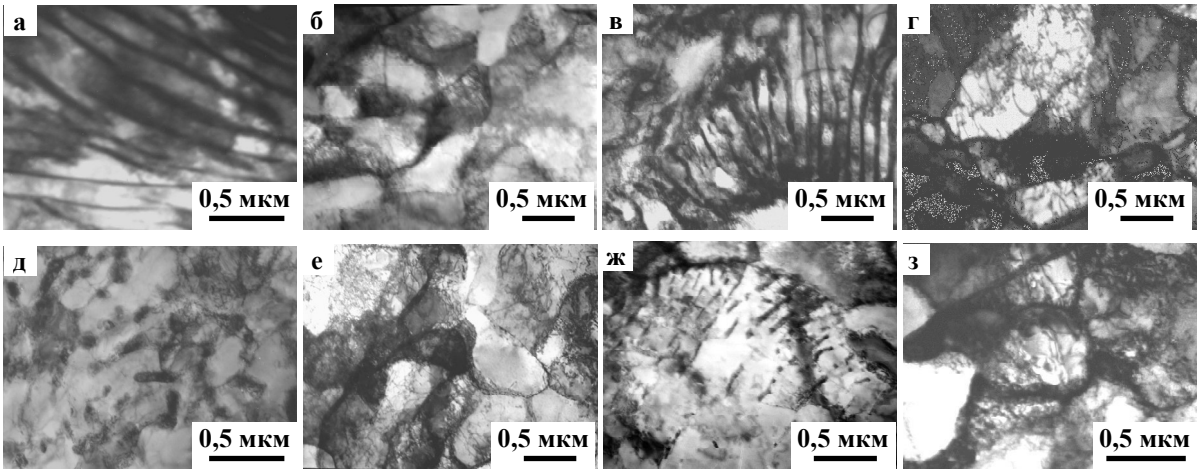


Рис.1. Электронно-микроскопические изображения тонкой структуры зоны термического влияния сварного соединения до (а-г) и после (д-з) деформации ε = 5%: а,б,д,е – основной металл; в,г,ж,з – металл шва (а,в,д,ж – перлит, б,г,е,з – феррит)

различны (табл.1). Как видно из табл.1, основную долю в зоне термического влияния сварного образца занимают зерна феррита.

Таблица 1

Количественные параметры тонкой структуры сварного соединения в зоне термического влияния в исходном (ε = 0) состоянии

	Количественные параметры структуры	Основной металл		Металл шва	
		перлит	феррит	перлит	феррит
1	Объемная доля	0,45	0,55	0,30	0,70
2	Размер фрагментов в феррите, мкм		0,6 × 1,4		0,8 × 1,6
3	Скалярная плотность дислокаций, ρ, см$^{-2}$	$2{,}1\cdot10^{-10}$	$3{,}2\cdot10^{-10}$	$1{,}1\cdot10^{-10}$	$2{,}5\cdot10^{-10}$
4	Избыточная плотность дислокаций, $\rho_{\pm}$, см$^{-2}$	$0{,}9\cdot10^{-10}$	$1{,}7\cdot10^{-10}$	$1{,}0\cdot10^{-10}$	$1{,}3\cdot10^{-10}$
5.	Напряжения сдвига, $\sigma_{Л}$, МПа	330	360	210	320
6	Моментные напряжения, $\sigma_{д}$, МПа	230	265	200	225

Как показали проведенные исследования, перлит – пластинчатый (рис.1а,в). Дислокационная структура в перлите представлена, в основном, плотными дислокационными сетками. Величина средней скалярной плотности дислокаций ρ в различных участках материала приведена в табл.1. Дислокационная структура в перлитной составляющей поляризована, на что указывает наличие во всех ферритных прослойках перлита изгибных экстинкционных контуров. Величина избыточной плотности дислокаций $\rho_{\pm}$, измеренная из ширины контуров, также приведена в табл.1.

Феррит уже при ε = 0 полностью фрагментирован (рис.1б,г). Размер фрагментов в основном металле несколько ниже, чем в материале шва (табл.1). Внутри фрагментов присутствует также сетчатая дислокационная структура. Средняя скалярная плотность дислокаций в ферритных зернах выше, чем в ферритных промежутках (табл.1). Дислокационная структура также поляризована.

В работе было определено два вида напряжений: 1) напряжение сдвига $\sigma_Л$ (поля напряжений, создаваемые дислокационной структурой), и 2) моментные (или локальные) напряжения σ_∂, возникающие в тех местах материала, в которых присутствует избыточная плотность дислокаций. Амплитуда внутренних напряжений также представлена в табл.1.

Таким образом, как видно из табл.1, величины всех параметров тонкой структуры в материале шва меньше, чем в основном металле.

Деформация образца не привела к качественным изменениям в структуре – по-прежнему структура представлена феррито-перлитной смесью. Однако при деформации часть перлитной составляющей становится все более несовершенной, превращается вначале в разрушенный перлит, затем в феррит. Поэтому объемная доля перлита уменьшается, а феррита – возрастает (см. табл.2). В ферритных зернах фрагментация более совершенна, размер фрагментов уменьшился.

Таблица 2

Количественные параметры тонкой структуры сварного соединения в зоне термического влияния деформированного сварного соединения при ε = 5%

	Количественные параметры структуры	Основной металл		Металл шва	
		перлит	феррит	перлит	феррит
1	Объемная доля	0,20	0,80	0,05	0,95
2	Размер фрагментов в феррите, мкм		0,3 × 0,8		0,6 × 1,0
3	Скалярная плотность дислокаций, $см^{-2}$	$3{,}5\cdot10^{-10}$	$3{,}6\cdot10^{-10}$	$3{,}2\cdot10^{-10}$	$3{,}7\cdot10^{-10}$
4	Избыточная плотность дислокаций, $см^{-2}$	$3{,}5\cdot10^{-10}$	$2{,}9\cdot10^{-10}$	$3{,}2\cdot10^{-10}$	$3{,}4\cdot10^{-10}$
5.	Напряжения сдвига, МПа	405	375	360	385
6	Моментные напряжения, МПа	665	340	745	370

Деформация привела во всех участках образца к увеличению скалярной ρ и избыточной $\rho_\pm$ плотностей дислокаций, также к увеличению амплитуды внутренних напряжений $\sigma_Л$ и σ_∂ (табл.2). Тем не менее в различных морфологических составляющих влияние пластической деформации различно. Так, в зернах феррита все количественные параметры при деформации образца хотя и возрастают, но всегда сохраняются условия: $\rho > \rho_\pm$ и $\sigma_Л > \sigma_\partial$. Это означает, что поляризация дислокационной структуры не приводит к внутренним напряжениям, способным разрушить образец.

В зернах перлита происходят другие изменения. В исходном состоянии, когда пластинчатый перлит еще не разрушен, $\rho > \rho_\pm$ и $\sigma_Л > \sigma_\partial$. Деформация привела к разрушению пластинчатого перлита. Соотношение этих величин меняется: $\sigma_Л$ изменяется слабо, а σ_∂ резко возрастает и становится больше величины $\sigma_Л$ (в основном металле – в ~1,5 раза, в материале шва – более чем в 2 раза). Основной вклад в величину σ_∂ и её изменение уже вносит упругая составляющая. Причем в материале шва эти изменения более заметные. Такие напряжения должны приводить к образованию микротрещин, что и наблюдается на изображениях микроструктуры. Однако, объемная доля перлита в материале (особенно в материале шва) не велика, и поэтому магистральной трещины при ε = 5% ожидать не следует.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ РЕАКТИВНОГО ИОННОГО И ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ НА МОРФОЛОГИЮ ПОВЕРХНОСТИ АЛМАЗНЫХ ПОКРЫТИЙ

В.В. Охотников, С.А. Линник, А.В. Гайдайчук
Научный руководитель: к.т.н. С.А. Линник
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: vvohotnikov@yandex.ru

THE RESEARCH OF REACTIVE ION AND PLASMA-CHEMICAL ETCHING EFFECT ON A DIAMOND COATINGS SURFACE MORPHOLOGY

V.V. Okhotnikov, S.A. Linnik, A.V. Gaidaichuk
Scientific Supervisor: Ph.D. S.A. Linnik
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: vvohotnikov@yandex.ru

***Abstract**. The effect of treatment by reactive ion etching in an argon atmosphere, and hydrogen plasma etching in a glow discharge plasma on the surface of the diamond films deposited by CVD method was investigated. Based on the results of the research, changes in the surface morphology of the coatings and phase composition was analyzed, the processes occurring in the processing was researched.*

В последние 10 лет всё более активно развиваются исследования в области использования и применения алмазных покрытий. Этот материал отличается от других наличием большого количества уникальных параметров, необходимых для различных сфер применения, начиная от упрочняющих покрытий, оптических элементов и заканчивая полупроводниковой электроникой [1]. Так алмазные покрытия обладают высочайшей теплопроводностью среди всех известных твёрдых тел, они износоустойчивы, инертны к химическому и радиационному воздействию, а также обладают широкой полосой пропускания оптического излучения от глубокого ультрафиолета до дальнего инфракрасного. Для широкого использования потенциала CVD алмазных пленок, необходимо предварительно провести ряд процессов по обработке их поверхности. В связи со столбчатой структурой роста, при увеличении толщины – морфология таких пленок становится более развитой и хаотичной, что негативно влияет на их применимость в оптике и электронике [1]. Для нивелирования этого эффекта используют различные способы обработки поверхности, такие как: полировка, лазерная абляция и бомбардировка заряженными частицами [2]. При этом, ионное травление считается наиболее перспективной для обработки поверхности алмазных покрытий в виду того, что она позволяет независимо от кривизны образца достаточно эффективно изменять морфологию его поверхности, при этом внося наименее деструктивный вклад в структуру поверхности. Наибольший интерес для изучения представляют процессы реактивного ионного травления и травление в плазме тлеющего разряда. Реактивное ионное травление протекает за счёт физического разрушения поверхности направленными разогнанными инертными частицами аргона

или азота [3]. Травление в плазме тлеющего разряда основано на воздействии разогнанных частиц на плёнку, с одновременным протеканием физического и химического разрушения поверхности [4]. Целью проводимого исследования являются анализ влияния таких методик обработки на поверхность алмазных плёнок.

В ходе работы исследовалась группа образцов из твердого сплава ВК-8 (на основе WC-Co) с алмазным покрытием, осаждёнными с идентичными параметрами в плазме тлеющего разряда [5, 6], параметры осаждения указаны в таблице 1.

Таблица 1

Параметры процессов

Технология	Давление (Торр)	Газ	Мощность (Вт)	Температура подложки (С°)
Осаждение в плазме тлеющего разряда	40	H_2:CH_4 9:1	6500	900±25
Травление ионным пучком	10^{-3}	Ar	300	25-50
Травление в плазме тлеющего разряда	40	H_2	5500	800±25

Для изменения морфологии поверхности использовались методы травления ионными пучками в атмосфере аргона. Вторым методом травления использовалось водородное травление в плазме тлеющего разряда.

Исследование морфологии полученных образцов проводилось с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM-515 Philips), оптического микроскопа (CARL ZEISS Axio Imager A2M) и атомно-силового микроскопа (NTEGRA PRIMA NT-MDT). Как видно из рисунка 1a - изначально, плёнка представляла собой множество кристаллитов различной формы и размеров с хаотично расположенными гранями. После обработки ионным травлением образуется ориентированная поверхность, как показано на рисунке 1b. Так как травление проводилось под углом - видна получаемая структура в срезе, также видны оставшиеся треки от ионов и их профиль. Отмечается высокая эффективность травления и устойчивость плёнки – множество кристаллов образует группы с единой поверхностью без разрушения и отслаивания. Рисунок 1c отражает воздействие на плёнку травления в плазме водорода. Поверхность стала более развитой и потеряла кристалличность, появилось множество углублений и вытравленных участков.

Спектр, приведённый на рисунке 2c характерен для монокристаллического алмаза. Ширина линии, характеризующей sp^3-углерод (1333 $см^{-1}$) не превышает 50 $см^{-1}$, что указывает на отсутствие аморфного sp^3-углерода. При этом, на спектре, отображающем результаты ионного травления, наблюдается линия паразитного включения, характерного для трансполиацетилена (trans-PA (1450 cm^{-1}) [7]. Присутствие данной фазы объясняется аморфизацией поверхности под действием ионной бомбардировки, а также проявлению межзёренных фаз. На образцах, подвергшихся травлению в водородной плазме, такой пик отсутствует в виду того, что скорость травления водородом таких включений гораздо выше, чем чистого алмаза. Таким образом, осаждаемые пленки состоят из высококачественного алмаза, сравнимым с чистым монокристаллическим алмазом.

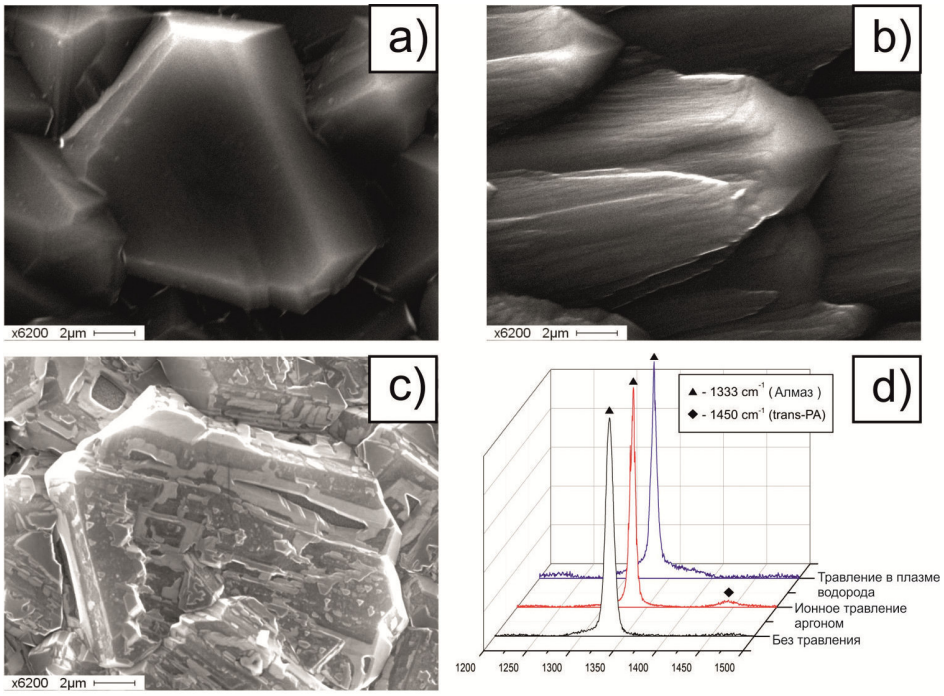


Рис. 1. Морфология поверхности a) нетравленый образец b) травление ионными пучками c) травление в плазме водорода d) рамановские спектры поверхностей алмазных плёнок

В ходе данной работы были получены высококачественные алмазные покрытия, и проанализированы изменения их морфологии в процессе обработки различными типами травления. Ионное травление в атмосфере аргона показало высокую эффективность и равномерность создаваемых ориентированных в пространстве поверхностей без потери свойств плёнки. Обработка в плазме тлеющего разряда в атмосфере водорода, напротив создаёт более развитую и неравномерную поверхность, разрушая кристаллы в наименее устойчивых местах, при этом вытравливая всевозможные неалмазные включения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Asmussen J., Reinhard D. K. Diamond Films Handbook: Marcel Dekker, Inc. New York. Basel, 2002.
2. Komlenok M. S., Kononenko V. V., Ralchenko V. G., Pimenov S. M., Konov V. I. Laser Induced Nanoablation of Diamond Materials // Physics Procedia – 2011 – Т. 12. – С. 37–45.
3. Leech P. W., Reeves G. K., Holland A. Reactive ion etching of diamond in CF4, O2, O2 and Ar-based mixtures // Journal of Materials Science July – 2001 – Т. 36. – № 12. – С. 3453-3459.
4. Villalpando I., John P., Porro S., Wilson J. I. B. Hydrogen plasma etching of diamond films deposited on graphite // Diamond and Related Materials – 2011 – Т. 20. № 5–6. – С. 711–716.
5. Linnik S.A., Gaydaychuk A.V. Synthesis of multilayer polycrystalline diamond films using bias-induced secondary nucleation // Materials Letters – 2015 – Т. 139. – С. 389-392.
6. Matsumoto S, Sato Y, Tsutsumi M, Setaka N. Growth of Diamond Particles from Methane–Hydrogen Gas // Journal of Materials Science – 1982 – Т. 17. – С. 3106-3112
7. Linnik S.A., Gaydaychuk A.V., Baryshnikov E.Y. Deposition of polycrystalline diamond films with a controlled grain size by periodic secondary nucleation // Materials Today: Proceedings – 2016 – in press.

ОРИЕНТАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ОСЕВЫХ НАПРЯЖЕНИЙ И СВЕРХЭЛАСТИЧНОСТИ В МОНОКРИСТАЛЛАХ СПЛАВА НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА FeNiCoAlNb

М.Ю. Панченко, О.А. Куц

Научный руководитель: гл. н. с., д.ф.-м.н. И.В. Киреева, профессор, д.ф.-м.н. Ю.И. Чумляков

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: panchenko.marina4@gmail.com

ORIENTATION DEPENDENCE OF THE CRITICAL STRESS AND SUPERELASTICITY IN SINGLE CRYSTALS OF IRON-BASED ALLOY FeNiCoAlNb

M.Yu. Panchenko, O.A. Kuts

Scientific Supervisor: chief researcher, Dr. I.V. Kireeva, Prof., Dr. Yu.I. Chumlaykov

National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenina Str.36, 634050

E-mail: panchenko.marina4@gmail.com

Abstract. *The orientation dependence of the γ-α′ martensitic transformation are investigated on [001]- and [011]-single crystals Fe-28%Ni-17%Co-11.5%Al-2.5Nb (at. %) alloy aged at T=973 K, 7 hours. It is shown that the superelasticity and critical stress depends on the orientation of single crystals. Crystals are orientated along [011]-direction doesn't have superelasticity.*

Известно, что сплавы на основе железа имеют атомно-неупорядоченную структуру, и, как правило, в них наблюдаются нетермоупругие МП [1-3]. Установлено, что термоупругий характер $\gamma-\alpha'$-мартенситных превращений (МП) (γ-ГЦК – гранецентрированная кубическая решетка, α'-ОЦТ – объемно-центрированная тетрагональная решетка) в сплавах на основе железа FeNiCoAlNb достигается за счет выделения в них дисперсных частиц γ'-фазы атомно-упорядоченной по типу $L1_2$ [1–3]. При термоупругом $\gamma-\alpha'$ МП в моно- и поликристаллах сплава FeNiCoAlNb наблюдаются эффект памяти формы (ЭПФ) и сверхэластичность (СЭ) величиной 4−8,5 % [2,3]. Однако в литературе нет еще систематических данных по влиянию ориентации монокристаллов на развитие под нагрузкой $\gamma-\alpha'$ МП и функциональные свойства. Поэтому, целью настоящей работы является исследование СЭ при термоупругих $\gamma-\alpha'$ МП и в монокристаллах сплава Fe-28%Ni-17%Co-11.5%Al-2.5Nb (ат. %), состаренных при 973 К в течение 7 часов, в зависимости от ориентации кристалла при деформации растяжением. Для исследований были выбраны монокристаллы двух ориентаций: [001] и [011], которые имеют величины деформации решетки $\varepsilon_0^{[001]}=\varepsilon_{CVP}$=8,7 % и $\varepsilon_0^{[011]}=\varepsilon_{CVP}+\varepsilon_{detw}$=4,1 %+4,6 %=8,7 %, соответственно, при деформации растяжением для $\gamma-\alpha'$ МП [3].

На рисунке 1 представлены результаты исследований температурной зависимости осевых $\sigma_{0.1}(T)$ и критических скалывающих напряжений $\tau_{кр}(T)=m\cdot\sigma_{0.1}$ (m – фактор Шмида) в температурном интервале T=77–523 К, при деформации растяжением для [001]- и [011]-монокристаллов сплава FeNiCoAlNb, после закалки и состаренных при 973 К, 7 ч. Видно, что в однофазном состоянии после закалки кривые $\sigma_{0.1}(T)$ и $\tau_{кр}(T)$ имеют вид характерный для моно- и поликристаллов ГЦК-сплавов – с увеличением температуры

испытания $\sigma_{0.1}$ и $\tau_{кр}$ уменьшаются (рис.1, кривые 1-4) [1-2]. Это является качественным подтверждением, что γ-α' МП под нагрузкой в однофазных [001]- и [011]-монокристаллах в температурном интервале T=77–523 К не развивается. Видно, что монокристаллы, ориентированные вдоль [001]-направления, характеризуются более высокими напряжениями $\sigma_{0.1}$ и $\tau_{кр}$, по сравнению с [011]-кристаллами и разница $\Delta\tau_{кр}$ увеличивается с уменьшением температуры испытания от 5 МПа при 523 К до 34 МПа при 77 К, то есть присутствует ориентационная зависимость осевых $\sigma_{0.1}(T)$ и критических скалывающих $\tau_{кр}(T)$ напряжений. Следовательно, в однофазном состоянии после закалки наблюдается отклонение от закона Боаса-Шмида, что является нетипичным для ГЦК-сплавов с высокой и средней энергией дефекта упаковки (ДУ). Ранее отклонение от закона Боаса-Шмида экспериментально наблюдалось в монокристаллах аустенитных нержавеющих сталей и стали Гадфильда с низкой энергией ДУ [4]. После старения 973 К, 7 ч в монокристаллах данного сплава выделяются частицы γ'-фазы размером d=5 нм [2], и температурная зависимость $\sigma_{0.1}(T)$ (рис.1, кривые 5,6) в исследуемых ориентациях имеет вид, характерный для сплавов, испытывающих МП под нагрузкой, и на ней наблюдается две стадии.

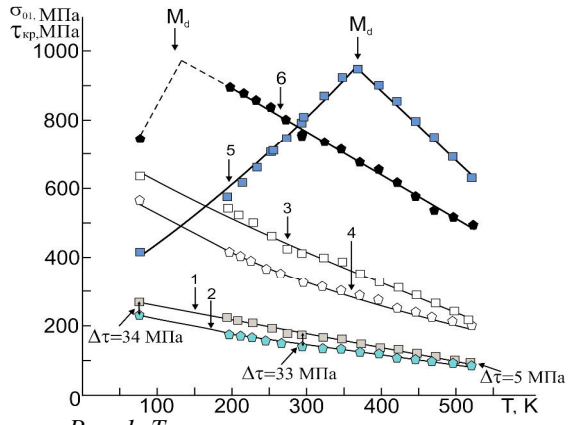


Рис. 1. Температурная и ориентационная зависимость критических скалывающих $\tau_{кр}$ и осевых $\sigma_{0.1}$ напряжений для монокристаллов сплава FeNiCoAlNb в однофазном состоянии после закалки (кривые 1-4) и состаренных при T = 973 К, 7 ч (кривые 5, 6) при деформации растяжением; кривые 1, 3, 5 – [001]-кристаллы; кривые 2, 4, 6 – [011]-кристаллы

Первая стадия от 77 К < T < M_d (M_d – температура, при которой напряжения высокотемпературной фазы оказываются равными напряжениям, необходимым для образования мартенсита под нагрузкой), где напряжения $\sigma_{0,1}$ линейно зависят от температуры испытания, описывается соотношением Клапейрона-Клаузиуса:

$$\frac{d\sigma_{0,1}}{dT} = -\frac{\Delta H}{\varepsilon_0 T_0},$$

здесь ΔH – изменение энтальпии при γ–α' МП; ε_0 – деформация решетки, которая зависит от ориентации кристалла; T_0 – температура химического равновесия γ- и α'-фаз. Из анализа представленных данных на рис.1 (кривые 5,6) видно, во-первых, что при одной температуре испытания в области образования мартенсита под нагрузкой, например, при 77 К напряжения $\sigma_{0.1}$ оказываются различными: в [001]-кристаллах $\sigma_{0.1}$=415 МПа, что в 1,5 раз меньше, чем в [011]-кристаллах $\sigma_{0.1}$=745 МПа. Во-вторых, температура M_d зависит от ориентации кристалла: в [001]-кристаллах температура M_d на 233К выше, чем в [011]-кристаллах. Из соотношения (1) следует, что зависимость величины $\alpha=d\sigma_{0,1}/dT$ от ориентации в монокристаллах сплава FeNiCoAlNb определяется величиной деформации решетки ε_0 при γ–α' МП. В [001]- и [011]-кристаллах деформация решетки оказывается равной: $\varepsilon_0^{[001]}=\varepsilon_{CVP}$=8,7 % и $\varepsilon_0^{[011]}=\varepsilon_{CVP}+\varepsilon_{detw}$=8,7 %. Следовательно, величина α также должна быть одинаковой или близкой, что не согласуется с экспериментальными данными (рис.1). Если учесть тот факт, что в [011]-ориентации $\varepsilon_0=\varepsilon_{CVP}$=4,1% и в 2 раза меньше, чем ε_{CVP}=8,7 % в [001]-кристаллах, а отношение величин $\varepsilon_{CVP}^{[001]}/\varepsilon_{CVP}^{[011]}$=2,1, то, согласно (1) отношение значений $\alpha^{[011]}/\alpha^{[001]}$ так же должно

быть близким к 2, что коррелирует с разным уровнем напряжений $\sigma_{0.1}$ для развития МП под нагрузкой при T=77К (рис.1). Таким образом, ориентационная зависимость величины ε_{CVP} описывает зависимость от ориентации величины α, что в свою очередь определяет зависимость от ориентации температуры M_d. Вторая стадия при $T>M_d$ связана с пластической деформацией высокотемпературной фазы, где также наблюдается зависимость $\sigma_{0.1}$ от ориентации, как и в однофазном состоянии после закалки.

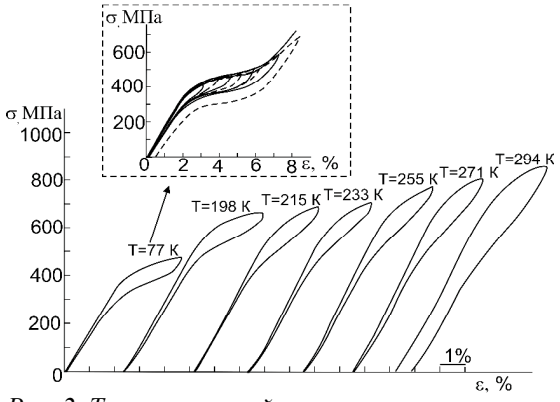


Рис. 2. Температурный интервал сверхэластичности и «σ-ε» кривые при температуре испытания 77 К [001]-монокристаллов сплава FeNiCoAlNb, состаренных при Т = 973 К, 7 ч при деформации растяжением

Экспериментально установлено, что после старения при T=973 К, 7 ч СЭ наблюдается только в [001]-кристаллах, а в [011]-кристаллах СЭ нет из-за хрупкого разрушения. На рис. 4 представлены результаты исследования величины СЭ при T=77 К и температурного интервала СЭ при деформации растяжением в [001]-монокристаллах FeNiCoAlNb, состаренных при 973 К, 7 ч. Видно, что в [001]-кристаллах наблюдается широкий температурный интервал СЭ, который равен $\Delta T_{сэ}$=200 К. Минимальная температура для проявления сверхэластичности 77 К, а максимальная – 271 К. Максимальная величина СЭ в [001]-кристаллах, состаренных при 973К, 7 ч, составляет $\varepsilon_{СЭ}$ = 3,8 % при температуре испытания 77 К.

Итак, в монокристаллах сплава Fe-28%Ni-17%Co-11.5%Al-2.5%Nb (ат. %), в однофазном состоянии и после старения при 973К, 7 ч при деформации растяжением осевые $\sigma_{0.1}(T)$ и критические скалывающие $\tau_{кр}(T)$ напряжения, температура M_d и величина СЭ зависят от ориентации кристалла. В [001]-кристаллах СЭ при растяжении наблюдается в широком температурном интервале $\Delta T_{сэ}$=200 К, а в [011]-кристаллах СЭ не обнаружена из-за разрушения образцов. Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект №14-29-00012)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Otsuka K., Wayman C.M. Shape Memory Materials. – Cambridge University Press, 1998. –284.
2. Чумляков Ю. И., Киреева И.В., Куц О.А., Куксгаузен Д.А. Термоупругие мартенситные превращения и сверхэластичность в [001]-монокристаллах сплава FeNiCoAlNb // Изв. вузов. Физика. – 2014. – Т. 57. – № 10. – С.28–35.
3. Sehitoglu H., Zhang X.Y., Kotil T., Canadinc D., Chumlyakov Y, Maier H.J. Shape Memory Behavior of FeNiCoTi Single and Polycrystals // Metallurgical and materials transactions. – 2002. – V. 33A. – P.3661–3672.
4. Захарова Е.Г., Киреева И.В., Чумляков Ю. И. Влияние концентрации атомов внедрения и старения на свойства монокристалла стали Гадфильда // Физическая мезомеханика. – 2001. – Т. 4. – № 2. – С.77–91.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ Si-Al-N, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО НАПЫЛЕНИЯ

А.Г. Першукова[2], Е.В. Рыбалко[1]

Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. И.А. Божко[1,2]

[1]Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,

Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634055

[2]Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: nastya77.09@mail.ru

STUDY OF OPTICAL PROPERTIES OF Si-Al-N COATINGS OBTAINED BY MAGNETRON SPUTTERING

A.G. Pershukova[2], E.V. Rybalko[1]

Scientific Supervisor: Ph.D., associate professor I.A. Bozhko[1,2]

[1]Institute of Strength Physics and Materials Science, SB RAS, Russia, Tomsk, av. Academicheskii, 2/4, 634055

[2]Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin av., 30, 634050

E-mail: nastya77.09@mail.ru

Abstract. *The results of the investigation of structural-phase state and optical properties of the coatings on the basis of Si-Al-N, deposited on quartz glass by pulsed magnetron sputtering were presented. The transmission spectra of formed coating in the range of 190-1100 nm were produced. Refractive index and the thickness of the Si-Al-N coating using transmission spectra and also the refractive index dispersion were determined.*

В настоящий момент весьма актуальной является проблема создания сверхтвердых защитных покрытий, обладающих оптической прозрачностью в видимом диапазоне спектра. В качестве таких защитных покрытий могут быть использованы покрытия на основе системы Si-Al-N. Однако свойства вышеуказанных покрытий в значительной степени определяются условиями их формирования в процессе магнетронного напыления [1]. Цель данной работы заключалась в исследовании структурно-фазового состояния и оптических свойств покрытий Al-Si-N различной толщины, полученных методом импульсного магнетронного напыления.

В качестве подложек для нанесения покрытий состава Si-Al-N использовали кварцевые полированные стекла марки КВ. Покрытия наносили методом импульсного магнетронного напыления на вакуумной установке УВН-05МД «КВАНТ». Питание магнетрона осуществлялось от импульсного биполярного источника питания частотой 50 кГц, мощность магнетрона достигала 1,2 кВт. Отношение парциальных давлений азота и аргона 1 : 3. Предварительный нагрев подложки осуществлялся при T=560±15 К. Единственным варьируемым параметром в ходе магнетронного напыления являлась длительность процесса осаждения (см. табл. 1), что позволило формировать покрытия различной толщины (см. табл. 2).

Таблица 1

Результаты исследования покрытий Si-Al-N методом РСА

Покрытие	Время напыления, мин	Параметры кристаллической решетки AlN (ГПУ)		Объем элем. ячейки, A^3	Размер ОКР, нм
		a, A	c, A		
SiAlN-1	90	3,0818	4,9705	40,883	10
SiAlN-2	240	3,0889	4,9354	40,780	12
SiAlN-3	320	3,0793	4,9441	40,600	20

Элементный состав покрытий определяли с помощью энергодисперсионного рентгеновского микроанализатора (МРСА) INCA-Energy (Oxford Instruments), встроенного в сканирующий электронный микроскоп LEOEVO-50XVP. Толщина формируемых покрытий определялась гравиметрическим методом. Структурно-фазовое состояние образцов исследовали методом рентгеноструктурного анализа (РСА) на дифрактометре ДРОН-7 в Co-Kα излучении. Для оценки областей когерентного рассеяния (ОКР) использовали формулу Дебая–Шеррера. Спектры светопропускания покрытий Al-Si-N получены с помощью спектрофотометра СФ-256 УВИ (ЛОМО Фотоника) в спектральном диапазоне 190-1100 нм. В качестве эталона использовали подложку из кварцевого стекла марки КВ.

По данным МРСА выбранные условия магнетронного осаждения позволили сформировать на поверхности кварцевого стекла марки КВ покрытия Si-Al-N различной толщины, характеризующихся соотношением атомов Al:Si=3. Результаты исследования методом РФА показали, что все формируемые на поверхности кварцевых подложек покрытия содержат в своем составе единственную фазу: нитрид алюминия (AlN) с ГПУ-решеткой (см. табл. 1). Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) кристаллической фазы AlN (ГПУ), рассчитанные для отражения (002), представлены в табл. 1.

На рис. 1 приведены спектры светопропускания кварцевых стекол без покрытия и с покрытиями различной толщины в ультрафиолетовой (УФ, λ=190-380 нм) и видимой (ВО, λ=380-780 нм) областях спектра. Видно, что исходное кварцевое стекло (рис. 1, кривая 4) характеризуется высокой степенью прозрачности: коэффициент светопропускания в ВО и УФ областях спектра составляет 91 % и 80 %, соответственно. При исследовании оптических спектров пропускания образцов кварцевого стекла с покрытиями SiAlN различной толщины было обнаружено, что все исследуемые образцы (рис. 1, кривые 1-3) в УФ области являются непрозрачными. Причем край поглощения по мере увеличения толщины покрытий от 3,4 до 19 мкм сдвигается в сторону больших длин волн. Кроме того, по мере увеличения толщины формируемых покрытий Si-Al-N наблюдается значительное понижение светопропускания в видимой области.

Экспериментальные спектры пропускания образцов кварцевого стекла с покрытиями Si-Al-N в видимой области спектра носят осциллирующий характер (рис. 1, кривые 1-3), что обусловлено явлением интерференции света в покрытиях. При этом расположение максимумов и минимумов осцилляций зависит от толщины и показателя преломления покрытий, формируемых на поверхности кварцевой подложки. Анализ осцилляций и численный расчет по методике, описанной в работе [2], позволил вычислить показатель преломления и толщину исследуемых покрытий Si-Al-N (см. табл. 2). Согласно полученным данным по мере увеличения толщины покрытий SiAlN показатель их преломления также увеличивается от 2,06 до 2,44 (см. табл. 2). Возможно, повышение показателя преломления покрытий на основе Si-Al-N связано с увеличением их относительной плотности при увеличении их толщины.

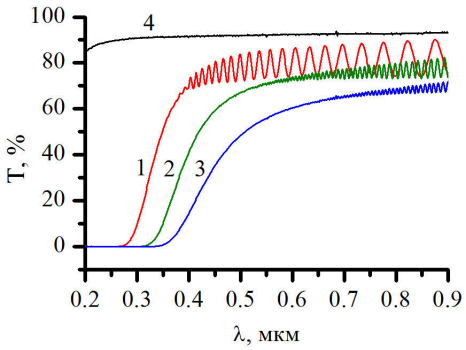


Рис.1. Спектры светопропускания образцов кварцевого стекла с покрытием Si-Al-N: 1 – $t_{нап.}$=90 мин.; 2 – $t_{нап.}$=240 мин.; 3 – $t_{нап.}$=320 мин. 4 – стекло КВ без покрытия

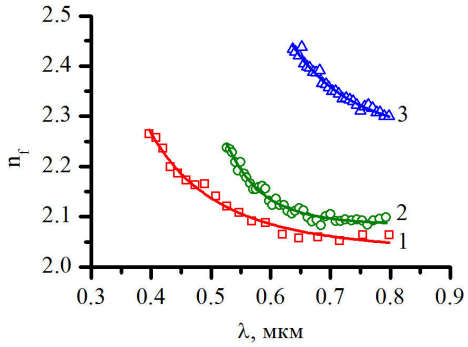


Рис. 2. Дисперсия показателя преломления покрытий Si-Al-N (точки – результаты вычислений по экспериментальному спектру, сплошные линии – аппроксимация МНК)

На рис. 2 показаны типичные зависимости показателя преломления от длины волны для исследуемых покрытий Si-Al-N, характеризующиеся различной толщиной. На приведенных зависимостях точками показаны значения показателя преломления покрытия, вычисленные по соответствующим экспериментальным спектрам пропускания, а сплошные кривые построены по этим точкам методом наименьших квадратов (МНК). Из рис. 2 следует, что все исследуемые покрытия Si-Al-N обладают нормальной частотной дисперсией в видимой области спектра.

Таблица 2

Свойства покрытий SiAlN, формируемых на поверхности кварцевого стекла КВ

Образец	Время напыления, мин	Толщина покрытий h, мкм		Показатель преломления (при λ=0,65 мкм)
		гравиметрический метод	спектрофотометрический метод	
SiAlN-1	90	4,7	3,4	2,06
SiAlN-2	240	15,4	14,4	2,12
SiAlN-3	320	19,0	19,0	2,44

Таким образом, результаты РСА показали, что метод импульсного магнетронного напыления позволяет формировать на поверхности кварцевого стекла нанокристаллические покрытия системы Si-Al-N различной толщины, содержащих единственную нанокристаллическую фазу AlN (ГПУ) с размерами кристаллитов до 20 нм. Исследование оптических свойств показало, что максимальный коэффициент пропускания ~80 % характерен для покрытий SiAlN с наименьшей толщиной (h=3,4 мкм). Все покрытия Si-Al-N, наносимые на кварцевые подложки методом импульсного магнетронного напыления обладают нормальной частотной дисперсией показателя преломления.

Работа выполнена в рамках основной научной программы исследований академии наук за 2013-2020 гг. и в рамках государственного задания Минобрнауки России №3.295.2014/к.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bozhko I.A., Rybalko E.V., Kalashnikov M.P., et. al. Effect of aluminum content on the performance of coatings based on Al-Si-N // Key Engineering Materials. – 2016. – V. 685. – P. 591-595.
2. Комраков Б.М., Шапочкин Б.А. Измерение параметров оптических покрытий. – М.: Машиностроение, 1986. – 136 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ФОРМИРОВАНИЯ ЗОНЫ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОГО СДВИГА В НИКЕЛЕ

Ю.П. Петелина, А.В. Каюда, К.Е. Иванова, А.А. Шмидт
Научный руководитель: ассистент Ю.П. Петелина
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: y.p.petelina@gmail.com

THE STUDY OF THE DYNAMIC CHARACTERISTICS OF FORMATION CRYSTALLOGRAPHIC SHEAR ZONE IN THE PURE NICKEL

Yu.P. Petelina, A.V. Kayuda, K.E. Ivanova, A.A. Shmidt
Scientific Supervisor: assistant Yu.P. Petelina
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: y.p.petelina@gmail.com

Abstract. *A study of the dynamics of a dislocation loop by using a mathematical model of the formation of crystallographic shear zone. The study was conducted on nickel, studied patterns of change in the dynamic characteristics of various dislocations forming the shear zone.*

Основным носителем пластической деформации, посредником между макроскопическим и микроскопическим деформирующими воздействиями является зона кристаллографического сдвига. Пластическая деформация в металлах осуществляется преимущественно в результате скольжения дислокаций, формирующих зону сдвига. В настоящее время основные результаты исследования кристаллографического скольжения получены методами имитационного моделирования распространения дислокаций в поле дискретных препятствий. В ряде исследований [1, 2] показано, что после замыкания дислокации, её расширение происходит в надбарьерном режиме. Поэтому для исследования расширения дислокационной петли представляется возможным использование континуальной теории.

В настоящей работе проведено исследование формирования зоны кристаллографического сдвига в никеле. Для исследования использована математическая модель динамики замкнутой дислокационной петли [3–5]:

$$\frac{\mathrm{d}\,\varepsilon_k^{(i)}}{\mathrm{d}\,r} = \tau b - \frac{Gb^2(i-1)(2-\nu)}{2\pi(D-2r)(1-\nu)} - \frac{\mu_0 + \varepsilon_k^{(i)}}{r} - \tau_R b - Bc\sqrt{1-\left(\frac{\varepsilon_k^{(i)}}{\varepsilon_0}+1\right)^{-2}} - \frac{p_j p_s \xi}{8} Gb^2 \rho r. \qquad (1)$$

Здесь τ – деформирующее напряжение, $\varepsilon_k^{(i)}$ – кинетическая энергия единицы длины *i*-ой дислокации, испущенной дислокационным источником, *r* – радиус дислокации, *c* – скорость звука в кристалле, *B* – коэффициент вязкого торможения, *G* – модуль сдвига, *b* – модуль вектора Бюргерса, ν – коэффициент Пуассона, ρ – плотность дислокаций, *D* – диаметр зоны сдвига, μ_0 – линейное натяжение дислокации, ξ – доля дислокаций леса, p_s – доля околовинтовых составляющих дислокационной петли, p_j – доля

порогообразующих дислокаций, $\tau_R = \tau_f + \tau_d$, где τ_f – напряжение решеточного и примесного трения, $\tau_d = \alpha G b \rho^{1/2}$ – дислокационное сопротивление распространению кристаллографического скольжения, α – параметр, характеризующий интенсивность междислокационных взаимодействий.

В модели использовано предположение, что дислокационная петля в критической конфигурации и во время расширения имеет форму окружности. В модели (1) учтены силы Пича-Кёлера и силы сопротивления движению дислокаций, обусловленные линейным натяжением, скоплением ранее произведенных источником дислокаций, решеточным, примесным и дислокационным трением и вязким торможением. Сопротивление, связанное с генерацией точечных дефектов, включено в модель в предположении, что все пороги, находящиеся на винтовых составляющих дислокационной петли, производят точечные дефекты, причём напряжение, связанное с генерацией точечных дефектов, предполагается равномерно распределенным по всей длине петли.

Вычислительные эксперименты проведены при значениях параметров математической модели (1), характерных для никеля при комнатной температуре [6–8]: $B = 2{,}55 \cdot 10^{-5}$ Н·с; $\nu = 0{,}3$; $G = 8{,}1 \cdot 10^{10}$ Н/м$^{-2}$; $b = 2{,}49 \cdot 10^{10}$ м; $d = 8900$ кг/м^3; а также следующие значения параметров модели: $\tau = 21{,}7$ Мпа; $\tau_f = 1$ Мпа; $\rho = 10^{12}$ м$^{-2}$; $\alpha = 0{,}5$. Для расчетов использован разработанный авторами комплекс программ Dislocation Dynamics of Crystallographic Slip [9, 10].

В результате проведенного вычислительного эксперимента показано, что дислокационным источником было испущено 21 дислокационная петля. В целом качественный характер изменения динамических характеристик различных дислокаций, образовавших зону кристаллографического сдвига, одинаков. На начальном пробеге кинетическая энергия единицы длины дислокации и скорость дислокации быстро возрастают (рис. 1). Длина начального пробега для дислокаций с различным номером варьируется от 20 % (для первой испущенной дислокации) до 25 % (для последней дислокации) от длины всего пробега. На оставшейся части пробега движение дислокационной петли характеризуется уменьшением кинетической энергии единицы длины дислокации и скорости дислокации до полной её остановки. Максимальное значение кинетической энергии и скорости дислокации для каждой последующей дислокации уменьшается. При этом, максимальное значение кинетической энергии для первой испущенной дислокационной петли практически в 2 раза больше максимального значения кинетической энергии последней дислокации. Разница между максимальным значением скорости для первой и последней испущенной дислокации состоит примерно на 30 % (рис. 1).

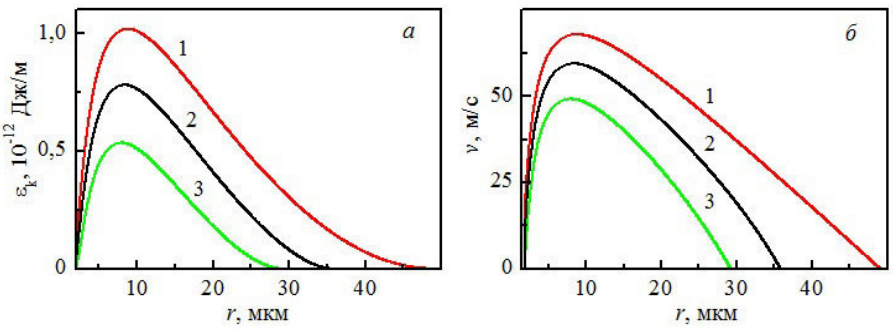


Рис. 1. Зависимость текущей кинетической энергии (а) и скорости (б) расширения дислокационной петли от пробега дислокации для 1-й (кривая 1), 10-й (2) и 21-й (3) испущенной дислокационным источником дислокации. Никель, комнатная температура

Радиус дислокационной петли (в расчетах предполагается, что петля представлена в форме окружности) быстро увеличивается на начальном пробеге, после чего расширение петли продолжается, но при этом уменьшается её скорость. Перед остановкой дислокационной петли её радиус достаточно продолжительное время практически не изменяется, – дислокация расширяется со скоростью близкой к нулю. В конечной конфигурации, при полностью сформировавшейся зоне кристаллографического сдвига, ширина первой испущенной дислокационной петли примерно на 80 % больше радиуса последней испущенной дислокационным источником дислокации.

В результате проведенного исследования показано, что на начальном пробеге (20%–25% от длины всего пробега) для всех испущенных дислокационным источником дислокаций кинетическая энергия единицы длины дислокационной петли и скорости дислокации существенно возрастают. На оставшемся пробеге наблюдается торможение дислокации. Показано, что для первой дислокации максимальное значение кинетической энергии практически в 2 раза, максимальная скорость дислокации примерно на 30 %, а ширина дислокационной петли в конечной конфигурации примерно на 80 % больше, чем у последней испущенной дислокационным источником дислокации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Слободской М.И., Попов Л.Е. Исследование явления скольжения в кристаллах методами имитационного моделирования. – Томск: Изд-во Том. гос. архит.-строит. ун-та, 2004. – 450 с.
2. Попов Л.Е., Слободской М.И., Колупаева С.Н. Моделирование элементарного скольжения в ГЦК-металлах // Изв. вузов. Физика. – 2006. – Т. 49. – № 1. – С. 57–68.
3. Попов Л.Е., Колупаева С.Н., Вихорь Н.А., Пуспешева С.И. Дислокационная динамика кристаллографического скольжения // Изв. вузов. Физика. – 2000. – № 1. – С. 37–42.
4. Петелин А.Е., Колупаева С.Н. Математическое моделирование формирования зоны кристаллографического сдвига в алюминии // Вестник ТГАСУ. – 2010. – № 3. – С. 175–181.
5. Петелин А.Е. Математическое моделирование динамики дислокационной петли и формирования зоны кристаллографического сдвига в ГЦК металлах: диссертация ... канд. физ.-мат. наук. – Томск, 2013. – 157 с.
6. Фридель Ж. Дислокации. – М.: Мир. – 1967. – 644 с.
7. Лейбфрид Г. Точечные дефекты в материалах. – М.: Мир, 1981. – 439 с.
8. Судзуки К, Фудзимори Х, Хасимото К. Аморфные металлы. – М.: Металлургия, 1987. – 328 с
9. Самохина С.И., Петелин А.Е. Разработка программного комплекса для моделирования зоны сдвига в ГЦК-металлах //Новые информационные технологии в исследовании сложных структур: доклады VI Всероссийской конференции с международным участием. Сер. «Вестник Томского государственного университета». – 2006. – С. 141–145.
10. Самохина С.И., Петелин А.Е., Колупаева С.Н. Моделирование зоны кристаллографического сдвига в ГЦК металлах. Численное решение системы жестких дифференциальных уравнений //Вестник Томского государственного университета. – 2007. – № 23. – С. 333–338.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ФОНОННЫЙ СПЕКТР ФЕРРОБОРАТОВ: AB INITIO РАСЧЕТ

В.П. Петров, В.А. Чернышев, А.Е. Никифоров.
Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. В.А. Чернышев
Уральский Федеральный университет,
Россия, г.Екатеринбург, ул. Мира, 19, 620002
E-mail: lancervlad@gmail.com

CRYSTAL STRUCTURE AND PHONON SPECTRA OF FERROBORATES: AB INITIO INVESTIGATION

V.P. Petrov, V.A. Chernyshev, A.E. Nikiforov
Scientific Supervisor: associate Professor, V.A. Chernyshev
Ural Federal University, Russia, Ekaterinburg, Mira str., 19, 620002
E-mail: lancervlad@gmail.com

***Abstract**. Within the framework of the density functional theory we carried out an ab initio calculation of the crystal structure and the vibrational spectrum of $RFe_3(BO_3)_4$ (R = Pr, Nd, Sm) ferroborate crystals. The optimized coordinates of the ions in the unit cell and lattice constant are determined. The frequencies and types of fundamental vibrations have been found as well as elastic constants. It has been shown that the structural, dynamic, and elastic properties of the ferroborate crystal lattice can be adequately described in the case where the inner shells of the RE ion up to 4f are replaced by the pseudopotential.*

Материалы, используемые в лазерной технике, представляют собой сложные соединения с ионно-ковалентной химической связью, содержащие подрешетку либо примесные центры редкоземельных (РЗ) ионов. Первопринципные расчеты являются наиболее последовательным подходом для анализа связи «структура – химический состав – свойства» в этих соединениях. Ферробораты $RFe_3(BO_3)_4$ (R=Pr,Nd,Sm) интенсивно исследуются благодаря проявлению магнитных и магнитоэлектрических свойств [1,2,3]. Исследование механизмов взаимодействия электрической и магнитной подсистем в ферроборатах [4] приводит к необходимости изучения их фононных спектров. ИК спектры $PrFe_3(BO_3)_4$ недавно были исследованы экспериментально [5], модель электрон-фононного взаимодействия между электронной подсистемой редкоземельного иона и решеточными колебаниями была использована для ферробората празеодима.

В связи с этим представляется актуальным провести первопринципный расчет решеточных колебаний. В данной работе предлагается систематическое исследование структуры и динамики сложных соединений с подрешеткой РЗ ионов с использованием псевдопотенциалов для описания внутренних оболочек редкоземельного иона. В работе последовательно была рассчитана кристаллическая структура (в пространственной группе *R32*), затем фононный спектр с учетом LO-TO расщепления. Степень участия иона в той или иной колебательной моде оценена путем расчета с изотопическим замещением, а также из анализа векторов смещений. Расчеты проводятся в программном

пакете CRYSTAL14 [6] в рамках теории функционала плотности с применением гибридных функционалов (B3LYP, PBE0) , учитывающих как локальный, так и нелокальный (в формализме Хартри-Фока) обмен. Такие функционалы дают хороший результат для сложных систем с ионно-ковалентной связью.

В данной работе используется декартова система координат, ось *z* направлена по оси C_3, ось *x* – по оси C_2. Кристаллическая структура содержит спиральные цепи октаэдров FeO_6, закрученные вокруг тригональной оси, а также прямые цепи призм RO_6, нанизанные на тригональную ось [7]. Кроме того, в структуре можно выделить два типа треугольников BO_3. Один тип – равносторонние треугольники BO_3 – нанизаны на тригональную ось между призмами RO_6, второй тип – равнобедренные треугольники – находятся вне тригональной оси и связывают цепочки разного рода – RO_6 и FeO_6. Рассчитаны частоты фундаментальных колебаний ферробората $\Gamma=7A_1+13A_2+20E$ (в том числе две акустические моды – E и A_2), а также интенсивности фононных мод. Согласно расчетам, максимальной интенсивностью в ИК обладает E мода с частотой ~1160 $см^{-1}$., соответствующая колебаниям группы BO_3 «равнобедренный треугольник».

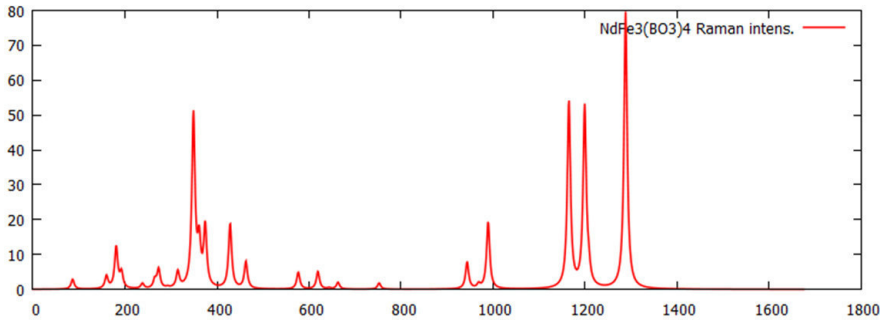
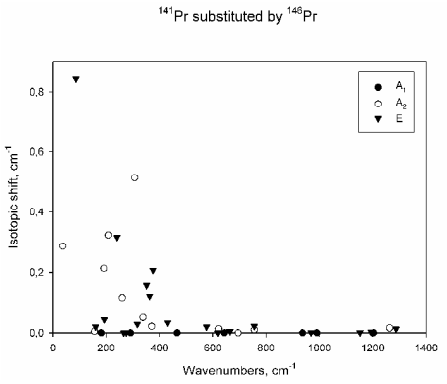
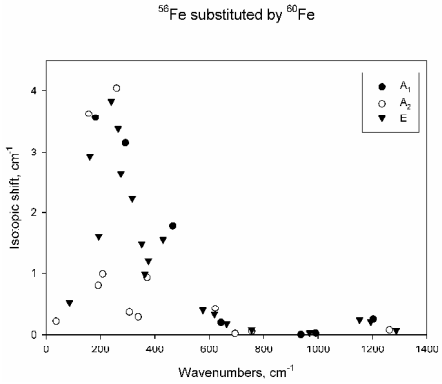


Рис. 1. Спектр комбинационного рассеяния $NdFe_3(BO_3)_4$

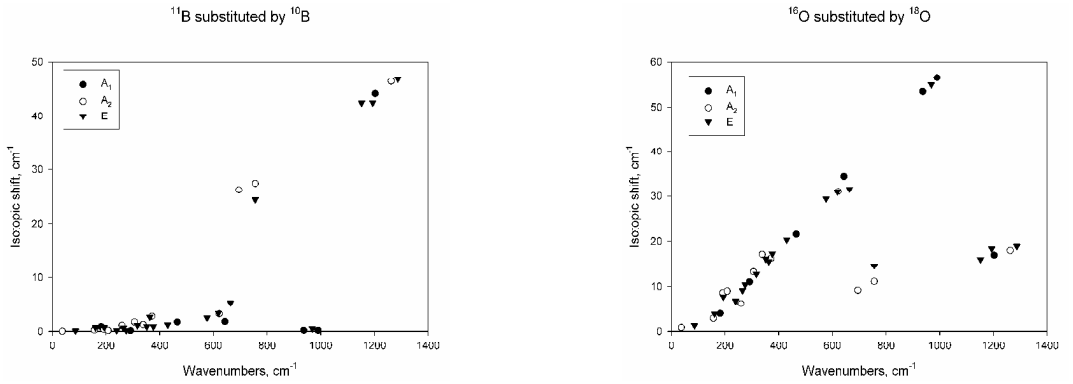
Анализ векторов смещений, полученных из расчета, предсказывает, что в E моде с частотой 576-578 $см^{-1}$ участвуют оба вида треугольников BO_3. В низкочастотной моде можно выделить существенные трансляции редкоземельного иона. В этой моде также присутствуют ротации O2-Fe-O3 и O2-B2-O3. В низколежащей моде можно выделить существенные трансляции РЗ иона, и, кроме того, ротации O2-B2-O3. Как показывают расчеты с изотопическим замещением (проведенные для $PrFe_3(BO_3)_4$), основное участие в низколежащих и модах принимает редкоземельный ион (рис. 2). Как видно из рис. 2, основное участие в A2 моде с частотой 153-156 $см^{-1}$ принимает Fe.



а



б



в г

Рис. 2. Влияние изотопического замещения на частоты фононных мод $PrFe_3(BO_3)_4$. Замещение ^{141}Pr на ^{146}Pr (а); замещение ^{56}Fe на ^{60}Fe (б); замещение ^{11}B на ^{10}B (в); замещение ^{16}O на ^{18}O (г). По оси y приведено абсолютное изменение частоты моды.

В рамках теории функционала плотности проведен *ab initio* расчет кристаллической структуры и фононного спектра кристаллов $RFe_3(BO_3)_4$ (R=Pr,Nd,Sm). Из расчета определены координаты ионов в элементарной ячейке, постоянные решетки. Определены типы и частоты фундаментальных колебаний и интенсивности линий инфракрасного спектра. Рассчитаны упругие постоянные кристалла. Для низкочастотной A_2 моды в $PrFe_3(BO_3)_4$ определена «затравочная» частота колебания, сильно взаимодействующего с электронным возбуждением на ионе празеодима. Результаты расчета хорошо согласуются с известными экспериментальными данными. Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (проект № 3.571.2014/К) и Правительства РФ (контракт №02.A03.21.0006, постановление №211). Для расчетов использовался вычислительный кластер ИММ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кадомцева А.М., Попов Ю.В., Воробьев Г.П., Мухин А.А., Иванов В.Ю., Кузьменко А.М., Безматерных Л.Н. // Письма в ЖЭТФ. 2008. Т. 87. С. 45.
2. Звягина Г.А., Жеков К.Р., Звягин А.А., Билыч И.В., Безматерных Л.Н., Гудим И.А. // ФНТ. 2010. Т. 36. № 4. С. 376.
3. Костюченко Н.В., Попов А.И., Звездин А.К. // ФТТ 2012. Т. 54. С. 1493.
4. Песчанский А.В., Еременко А.В., Фомин В.И., Безматерных Л.Н., Гудим И.А. // ФНТ. 2014. Т. 40. № 2. С. 219.
5. Boldyrev K.N., Stanislavchuk T.N., Sirenko A.A., Bezmaternykh L.N., Popova M.N. // Phys. Rev. B. 2014. V. 90. P. 121101.
6. Dovesi R., Orlando R., Erba A., Zicovich-Wilson C.M., Civalleri B., Casassa S., Maschio L., Ferrabone M., De La Pierre M., D'Arco P., Noel Y., Causa M., Rerat M., Kirtman B. // Int. J. Quantum Chem. 2014. V. 114. P. 1287.
7. Klimin S.A., Fausti D., Meetsma A., Bezmaternykh L.N., van Loosdrecht P.H.M., Palstra T.T.M. // Acta Cryst.B. 2005. V. 61. P. 481.

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФФУЗИИ ИОНОВ АЛЮМИНИЯ В ЦИРКОНИЕВОЙ КЕРАМИКЕ

А.Б. Петрова, А.В. Чернявский

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. А.П. Суржиков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: abk9@tpu.ru

INVESTIGATION OF THE DIFFUSION OF ALUMINUM IONS IN THE ZIRCONIA CERAMICS

A.B. Petrova, A.V. Chernyavskii

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.P. Surzhikov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: abk9@tpu.ru

Abstract. *Using secondary ion mass spectrometry (SIMS) we have investigated the concentration vs. depth profile of* Al*, thermally diffused into 3 mol% yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals (3Y-TZP). The bulk diffusion and grain boundary diffusion coefficients (D_T and D_{GB}, respectively) in the temperature range of 1523-1823 K have been obtained for* Al *in 3Y-TZP. The experimental results can be well represented by the expressions:*

$$D_T = 1.53 \times 10^2 exp\left(\frac{4.97[eV]}{k_B T}\right)\left[\frac{cm^2}{s}\right]$$

and

$$D_{GB}\delta s = 3.3 \times 10^1 exp\left(\frac{5.96[eV]}{k_B T}\right)\left[\frac{cm^2}{s}\right]$$

where δ is the grain-boundary width and s is the segregation factor.

Известно, что добавка оксида алюминия в материалы, получаемые на основе стабилизированного иттрием диоксида циркония, приводит к модификации ряда полезных свойств этих материалов (высокая прочность и трещиностойкость, ионная проводимость и высокая пластичность при высоких температурах и т.д.). При изготовлении изделий из керамики исходный материал подвергается воздействию высоких температур и, следовательно, важную роль в формировании свойств изделий играет диффузионный массоперенос. Поэтому целью работы явилось изучение диффузионных характеристик алюминия в поликристаллических образцах диоксида циркония.

В настоящей работе исследовалась керамика на основе стабилизированного иттрием диоксида циркония из плазмохимических порошков состава $97ZrO_2$-$3Y_2O_3$ (моль%), произведенных на Сибирском Химическом Комбинате (г. Северск) разложением водных растворов азотнокислых солей циркония и иттрия в плазме высокочастотного разряда. Предварительная обработка плазмохимических порошков была осуществлена в планетарной мельнице со временем помола 15 мин. Компактирование образцов производилось при помощи одноосного статического прессования в пресс-формах диаметром 12 мм при давлении 130 МПа. Спекание проводилось в воздушной среде в печи сопротивления при 1673 К в течение 120 минут. Полученные в виде таблеток образцы имели пикнометрическую плотность

ρ= 5.7 г/см^3 и пористость на уровне 6.5 %. После спекания образцы полировались и затем подвергались нормализующему отжигу в течение одного часа при температуре 1273 К. Впоследствии на поверхность таблеток термическим испарением в вакууме была нанесена пленка алюминия толщиной примерно 200 нм. Затем образцы подвергались отжигу при температуре 873 К для окисления пленки алюминия. Диффузионные отжиги были проведены при температурах 1523, 1623, 1723, 1823 К в течение 120, 120, 30, 30 минут, соответственно.

Для измерения профилей распределения использовалась установка вторично-ионной масс-спектрометрии PHI 6300 (Perkin-Elmer PHI 6300 Ion Microprobe, USA), которая ранее нами использовалась для измерения профилей распределения имплантированных ионов углерода в оксид циркония в работе [1]. Для травления образцов использовался источник первичных ионов O_2^+ с энергией 5 кэВ. Поверхность образцов сканировалась пучком сфокусированных первичных ионов с размерами сторон области сканирования 700 μm. С целью исключения краевого эффекта кратера для анализа собирались вторичные ионы, приходящие с центральной части кратера травления (25 % от общей площади кратера травления). Для нейтрализации положительного заряда, накапливающегося на поверхности образца во время анализа, применялась электронная пушка, пучок электронов которой сканировал поверхность образца. После проведения измерений с помощью профилометра определялась глубина кратера травления, и затем были построены зависимости интенсивности сигнала вторичных ионов примеси от глубины травления. По этим зависимостям можно судить о концентрации и распределении примесных ионов по глубине образца, если в изучаемой области концентраций соблюдается прямая пропорциональность между количеством анализируемой примеси и выходом вторичных ионов. Как показано в [2], такая пропорциональность соблюдается практически всегда при малом содержании (до 1%) примеси замещения или внедрения в чистых материалах, а также во многих важных случаях для разбавленных и концентрированных твердых растворов, в которых не наблюдаются заметные изменения фазового состава при изменении концентрации компонентов.

На рис.1 приведены измеренные профили распределения ионов Al, Zr по глубине образца оксида циркония после проведения диффузионного отжига при температуре 1523 К, качественно такой же вид имели профили, полученные при других температурах.

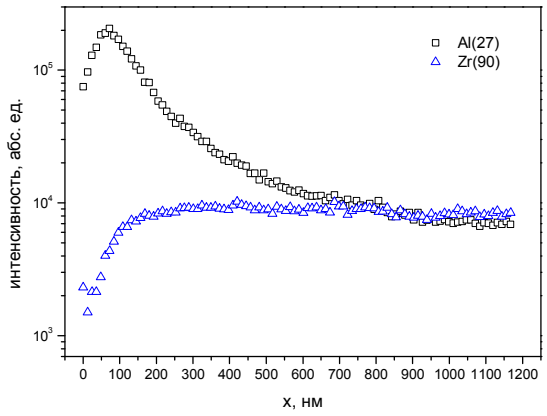


Рис.1. Распределение ионов по глубине образца оксида циркония после отжига при 1523 К в течение 120 минут

Аппроксимируя измеренные профили распределения ионов алюминия решением уравнения Фика для наших условий, можно определить коэффициенты диффузии ионов алюминия. Поскольку образцы имеют поликристаллическую структуру, для них характерна зернограничная диффузия, и из профиля распределения ионов можно определить как объемные коэффициенты диффузии, так и коэффициенты диффузии по границам зерен. Аппроксимируя начальный участок распределения ионов решением, взятым из работы [3], были определены объемные коэффициенты диффузии алюминия D_T в оксиде циркония. Температурная зависимость D_T приведена на рис.2, и в соответствии с законом Аррениуса она описывается следующим выражением:

$$D_T = 1.53 \times 10^2 exp\left(\frac{4.97[eV]}{k_B T}\right)\left[\frac{cm^2}{s}\right].$$

Коэффициенты зернограничной диффузии D_{GB}, определенные по второму, более глубокому участку измеренных профилей распределения, описываются следующим выражением:

$$D_{GB}\delta s = 3.3 \times 10^1 exp\left(\frac{5.96[eV]}{k_B T}\right)\left[\frac{cm^2}{s}\right],$$

где δ – ширина межзеренной границы и s коэффициент сегрегации.

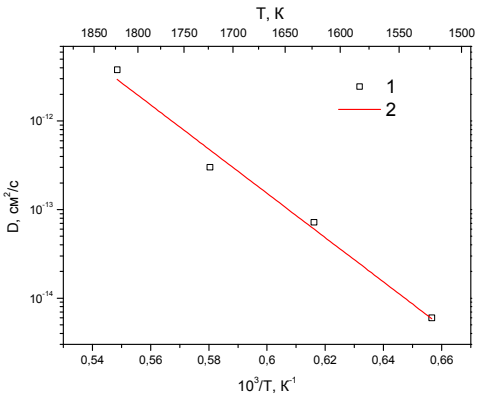


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициентов диффузии (1) Al *в диоксиде циркония и прямая, аппроксимирующая экспериментальные данные(2)*

Сравнение полученных нами данных по коэффициентам диффузии с данными работы [4] дает удовлетворительное их соответствие, что позволяет судить о корректности проведенных измерений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ghyngazov S. A., Vasil'ev I. P., Surzhikov A. P., Frangulyan T. S., Chernyavskii A. V. Ion processing of zirconium ceramics by high-power pulsed beams //Technical Physics. – 2015. – Vol. 60, N 1. – pp. 128-132.
2. Нефедов В.И., Черепин В.Т. Физические методы исследования поверхности твердых тел. – М.:Наука, 1983. – 296 с.
3. Whipple R.T.P. Concentrations contours in grain boundary diffusion // Phil. Mag. – 1954. – Vol.45 (371) – pp. 1225–1236.
4. Kazimierz Kowalski, Katarzyna Obal, Zbigniew Pedzich, Krystyna Schneider, Mieczyslaw Rekas Lattice and grain-boundary diffusion of Al in tetragonal yttria-stabilized zirconia polycrystalline ceramics (3Y-TZP) analyzed using SIMS // J. Am. Ceram. Soc. – 2014. – Vol. 97, Issue 10 – pp. 3122–3127

ИЗМЕНЕНИЕ ТЕМПЕРАТУР МАРТЕНСИТНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ В СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ НИКЕЛИДА ТИТАНА И ЖЕЛЕЗА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ВОДОРОДА

Ю.Н. Платонова

Научный руководитель: гл.н.с., д.ф.-м.н. И.В. Киреева

Научный консультант: профессор, д.ф.-м.н. Ю.И. Чумляков

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: lesoto@sibmail.com

HYDROGEN-INDUCED CHANGING OF THE MARTENSITIC TRANSFORMATION TEMPERATURES IN SINGLE CRYSTALS OF NITI- AND FE-BASED ALLOYS

Yu.N. Platonova

Scientific Supervisor: Chief Scientist, Dr. I.V. Kireeva

Scientific Consultant: Prof., Dr. Yu.I. Chumlyakov

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: lesoto@sibmail.com

***Abstract**. On single crystals of Ti-50.7%Ni, Ti-51%Ni, Ti-49%Ni-1%Fe u Fe-28%Ni-17%Co-11.5%Al- 2.5%Ti (at.%) alloys at electrolytic hydrogen saturation are shown, that change of martensitic transformation temperatures after hydrogenation is dependent on the saturation mode and the presence of R-phase.*

Сплавы с фазовыми мартенситными переходами, проявляющие уникальные функциональные свойства, такие как сверхэластичность и эффект памяти формы, всегда привлекали особое внимание ученых и специалистов различных областей науки и промышленности. Одними из наиболее известных представителей таких сплавов являются сплавы на основе никелида титана и железа. В активно развивающейся атомной энергетике конструкционные составляющие из этих материалов часто подвергаются воздействию водородом. В зависимости от введенной концентрации водорода, он может оказывать значительное влияние на механические и функциональные свойства, а также на температуры фазового превращения [1-2]. Поэтому в настоящей работе была поставлена задача: исследовать на монокристаллах сплавов Ti-50.7%Ni, Ti-51%Ni, Ti-49%Ni-1%Fe и Fe-28%Ni-17%Co-11.5%Al-2.5%Ti (ат.%) влияние электролитического насыщения водородом на температуры мартенситного превращения (МП) и температурный гистерезис. Исследования на монокристаллах позволяют избежать осложнений, связанных с неоднородным распределением водорода между телом зерна и границами зёрен.

Монокристаллы сплавов Ti-50.7%Ni, Ti-51%Ni, Ti-49%Ni-1%Fe и Fe-28%Ni-17%Co-11.5%Al-2.5%Ti (ат.%) выращивали методом Бриджмена в атмосфере гелия. На монокристаллах сплавов Ti-50.7Ni и Fe-28Ni-17Co-11.5Al-2.5Ti было исследовано влияние водорода на одностадийное МП, а в сплавах Ti-51Ni и Ti-49Ni-1Fe на двухстадийное МП через промежуточную R-фазу. В сплаве Ti-51Ni R-фаза имеет место после старения при $T = 823$ К в течение 1.5 час, а в сплаве Ti-49Ni-1Fe за счёт дополнительного легирования железом. Наводороживание проводили электролитическим методом в 1М растворе H_2SO_4

при $T = 195$ К в течение 2 часов при разной плотности тока: режим I – $j = 50$ мА/см^2, режим II – $j = 70$ мА/см^2, режим III – $j = 140$ мА/см^2. Температуры МП определяли по перегибам на кривой зависимости электрического сопротивления от температуры $\rho(T)$.

На рис. 1 представлены кривые зависимости электросопротивления от температуры $\rho(T)$, на рис. 2 – температурные гистерезисы в координатах «объемная доля мартенсита – температура» для кристаллов исследуемых сплавов в состоянии без водорода и после наводороживания. Количественные изменения температур МП и величин, характеризующих температурный гистерезис, представлены в таблице 1.

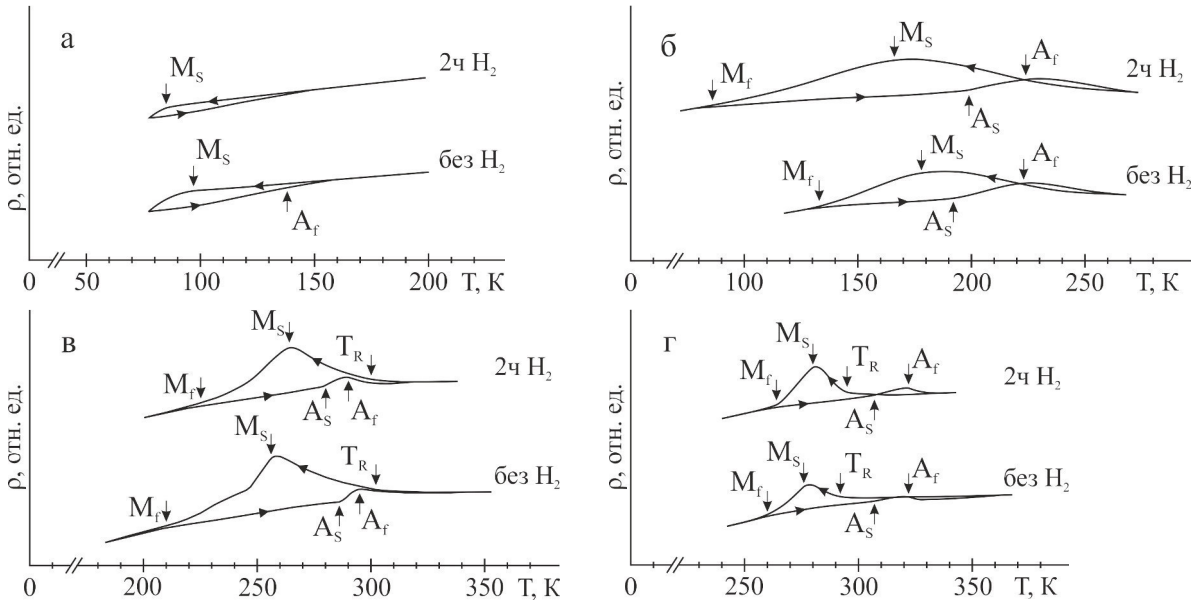


Рис. 1. Зависимость электросопротивления от температуры для монокристаллов Fe-28Ni-17Co-11.5Al-2.5Ti режим наводороживания I (а), Ti-50.7Ni режим II (б), Ti-51Ni режим III (в), Ti-49Ni-1Fe режим III (г)

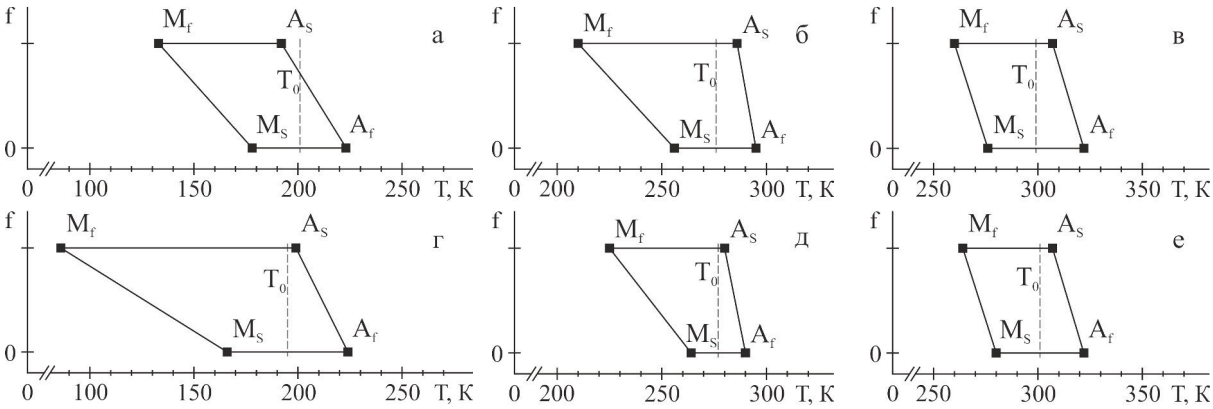


Рис. 2. Температурные гистерезисы для монокристаллов Ti-50.7Ni (а, г), Ti-51Ni (б, д) и Ti-49Ni-1Fe (в, е) в состоянии без водорода (а-в) и после насыщения водородом при T=195K в течение 2 часов: режим II (г), режим III (д, е)

Анализ данных, представленных на рис. 1 и рис. 2, показывает, во-первых, что изменение температуры M_s при наводороживании зависит от режимов насыщения. При использовании «мягких» режимов наводороживания I и II ($j = 50$ мА/см^2 и $j = 70$ мА/см^2) в сплавах Fe-28Ni-17Co-11.5Al-2.5Ti и Ti-

50.7Ni наблюдается понижение температур M_s и M_f на 12 К и 47 К соответственно. В то время как при насыщении водородом «жестким» режимом III (j = 140 мА/см^2) M_s и M_f, напротив, повышаются: в сплаве Ti-51Ni на 8 К и 15 К, в сплаве Ti-49Ni-1Fe на 4 К и 4 К, соответственно.

Таблица 1

Температуры мартенситного превращения для монокристаллов сплавов Fe-28Ni-17Co-11.5Al-2.5Ti, Ti-50.7Ni, Ti-51Ni и Ti-49Ni-1Fe

Сплав	Состояние	T_R, K	M_s, K	M_f, K	A_s, K	A_f, K	T_0, K	Δ_1, K	Δ_2, K	Γ_1, K	Γ_2, K
Fe-28Ni-17Co-11.5Al-2.5Ti	без H_2	–	97	–	–	138	–	–	–	–	–
	2 ч Режим I	–	85	–	–	–	–	–	–	–	–
Ti-50.7Ni	без H_2	–	178	133	192	223	201	45	31	45	59
	2 ч Режим II	–	166	86	199	224	195	80	25	58	113
Ti-51Ni	без H_2	302	256	210	286	295	276	46	9	39	76
	2 ч Режим III	300	264	225	280	290	277	39	10	26	55
Ti-49Ni-1Fe	без H_2	292	276	260	307	322	299	16	15	46	47
	2 ч Режим III	295	280	264	307	322	301	16	15	42	43

Во-вторых, в кристаллах сплава Ti-50.7Ni с одностадийным B2-B19′ МП за счет сильного смещения температуры M_f температурный гистерезис меняет вид от симметричного с исходном состоянии к несимметричному после наводороживания (Рис. 2 а, г) за счёт сильного смещения температуры M_f в область низких температур. В кристаллах Ti-49Ni-1Fe с двухстадийным МП водород не меняет симметричности температурного гистерезиса, а в кристаллах Ti-51Ni после насыщения водородом наблюдается сужение температурного гистерезиса, т.е. уменьшение величины переохлаждения Δ_1 и перегрева Δ_2 (Таблица 1). Такое поведение в сплавах Ti-51Ni и Ti-49Ni-1Fe может быть связано с наличием промежуточной R-фазы при МП, на которую водород практически не оказывает влияния.

В-третьих, для сплавов Fe-28Ni-17Co-11.5Al-2.5Ti, Ti-50.7Ni и Ti-49Ni-1Fe после наводороживания изменения температур обратного МП A_s и A_f не наблюдается, в то время как в кристаллах сплава Ti-51Ni с дисперсными частицами температуры A_s и A_f понижаются на 5-6 К.

Таким образом, на монокристаллах сплавов Fe-28Ni-17Co-11.5Al-2.5Ti, Ti-50.7Ni, Ti-51Ni и Ti-49Ni-1Fe экспериментально показано, что изменение температур МП и величин, характеризующих температурный гистерезис, при насыщении водородом оказывается зависимым от режимов наводороживания и стадийности МП.

Результаты работы получены в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России № 1346.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pelton B.L., Slater T., Pelton A. Effects of Hydrogen in TiNi // SMST-97. – California, USA. – 1997.– P. 395–400.
2. Киреева И.В., Чумляков Ю.И., Платонова Ю.Н. Влияние водорода на эффект памяти формы и сверхэластичность в однофазных монокристаллах никелида титана // Письма в ЖТФ. – 2015. – Т. 41. – № 6. – С. 58-66.

ВЛИЯНИЕ ВРЕМЕНИ СТАРЕНИЯ НА ЭФФЕКТ ПАМЯТИ ФОРМЫ В МОНОКРИСТАЛЛАХ СПЛАВА FeNiCoAlTi

В.В. Поклонов

Научные руководители: гл.н.с., д.ф.-м.н. И.В. Киреева, профессор, д.ф.-м.н. Ю.И. Чумляков

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: poklonov_vyacheslav@mail.ru

INFLUENCE OF THE TIME OF AGING ON THE SHAPE MEMORY EFFECT IN SINGLE CRYSTALS OF FeNiCoAlTi ALLOY

V.V. Poklonov

Scientific Supervisors: chief researcher, Dr. I.V. Kireeva, professor, Dr. Yu.I. Chumlaykov

National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: poklonov_vyacheslav@mail.ru

Abstract. *In [001] single crystals of FeNiCoAlTi alloy, aged at temperature T=973 K for 3, 5 and 7 hours, the influence of aging time on the values of $\alpha=d\sigma_{0,1}/dT$, shape memory effect and thermal hysteresis under stress is experimentally determined. The maximum value of reversible deformation ε_{SME}=3,7% is observed after aging for 3 hours.*

Известно, что в сплавах на основе железа FeNiCoTi возможно наблюдение уникального функционального свойства, такого как эффект памяти формы (ЭПФ). Согласно литературным данным [1-3], в данных сплавах при выделении дисперсных наноразмерных частиц γ'-фазы, атомноупорядоченных по типу $L1_2$, размером от 5 до 10 нм реализуются условия для наблюдения термоупругого мартенситного превращения (МП) с ЭПФ. В настоящей работе представлены результаты изучения влияния времени старения на функциональные свойства [001] монокристаллов сплава на основе железа FeNiCoAlTi. Выбор монокристаллов с осью растяжения вдоль направления [001] обусловлен максимальным теоретическим значением величины деформации решетки ε_0=8,7% при деформации растяжением. Использование монокристаллов для исследования позволяет исключить влияние границ зерен на процессы выделения наноразмерных частиц γ'-фазы и добиться их однородного распределения по всему объему кристалла. Исследования проводились после старения в атмосфере гелия при температуре 973 К, в течение 3 (кристаллы *A*), 5 (кристаллы *B*) и 7 часов (кристаллы *C*).

На рис.1. представлена температурная зависимость критических напряжений при деформации растяжением. Кривые $\sigma_{0,1}(T)$ имеют вид, характерный для сплавов, испытывающих МП под нагрузкой, и имеют две стадии. На первой стадии 77 К$<T<M_d$ (M_d – температура, при которой напряжения высокотемпературной фазы оказываются равными напряжению, необходимому для образования мартенсита под нагрузкой) $\sigma_{0,1}$ возрастают с увеличением температуры испытания, и она оказывается близкой к линейной зависимости и описывается соотношением Клапейрона-Клаузиуса (1):

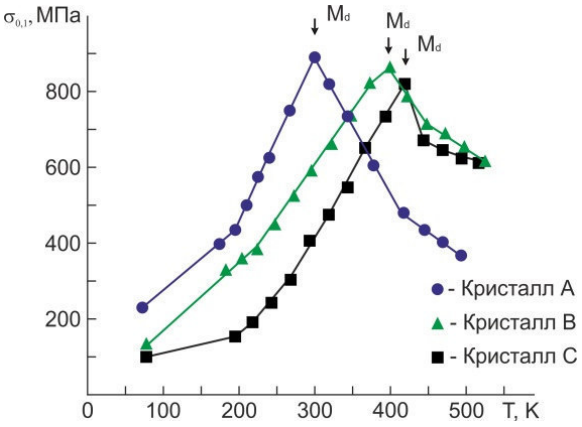


Рис. 1. Температурная зависимость критических напряжений $\sigma_{0,1}$ для [001] монокристаллов сплава FeNiCoAlTi при деформации растяжением

$$\frac{d\sigma_{0,1}}{dT} = -\frac{\Delta H}{\varepsilon_0 T_0} \qquad (1)$$

Здесь ΔH – изменение энтальпии при γ-α' МП; ε_0 – деформация решетки, которая зависит от ориентации кристалла; T_0 – температура химического равновесия γ- и α'-фаз. Анализ температурной зависимости критических напряжений показал, что время старения при температуре 973 К влияет, во-первых, на величину $\alpha=d\sigma_{0,1}/dT$: в кристаллах *A* α_1=3,3 МПа/К, в кристаллах *B* α_2=2,7 МПа/К, в кристаллах С α_3=2,9 МПа/К. Во-вторых, температуры начала прямого МП M_S, $T(M_d)$ и уровень напряжений $\sigma_{0,1}(M_d)$ зависят от времени старения. С увеличением времени старения температуры M_S и M_d повышаются, а напряжения $\sigma_{0,1}(M_d)$ уменьшаются: в кристаллах *A* M_S=100 К, $T(M_d)$=300 К и $\sigma_{0,1}(M_d)$=890 МПа, в кристаллах *B* M_S=150 К, $T(M_d)$=400 К и $\sigma_{0,1}(M_d)$=860 МПа, а в кристаллах *C* M_S=175 К, $T(M_d)$=420 К и $\sigma_{0,1}(M_d)$=820 МПа. При $T>M_d$ наблюдается вторая стадия, связанная с деформацией высокотемпературной фазы, на которой напряжения $\sigma_{0,1}$ падают с ростом температуры и данная динамика характерна для материалов с ГЦК решеткой при деформации скольжением.

На рис. 2 представлены данные по измерению величины деформации превращения в монокристаллах сплава FeNiCoAlTi в эксперименте при охлаждении/нагреве под постоянной внешней растягивающей нагрузкой $\sigma_{внеш}$.

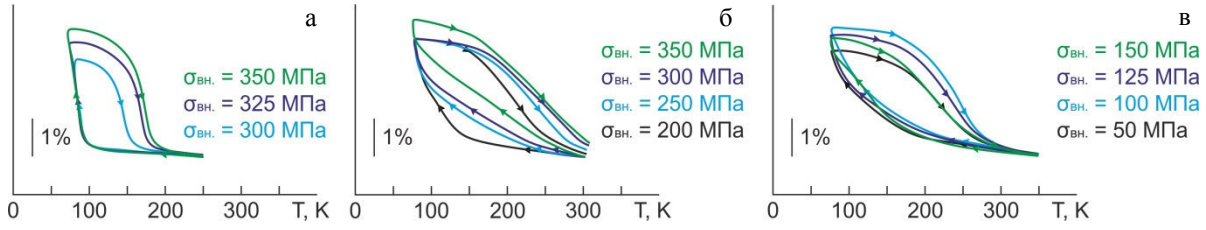


Рис. 2. ε(T) кривые, полученные при охлаждении/нагреве под постоянной растягивающей нагрузкой для A (а), B (б) и C (в) монокристаллов сплава FeNiCoAlTi

Видно, что при охлаждении/нагреве под нагрузкой в кристаллах наблюдается одностадийное γ–α' МП, которое является полностью обратимым, следовательно, наблюдается ЭПФ. На рис.3 показаны зависимости величин температурного гистерезиса ΔT и величины деформации превращения $\varepsilon_{ЭПФ}$ от внешней растягивающей нагрузки. Видно, что уровень внешних напряжений $\sigma_{внеш}$, при котором появляется первая петля ЭПФ, зависит от времени старения. С увеличением времени старения уровень внешних напряжений $\sigma_{внеш}$, необходимый для наблюдения ЭПФ, уменьшается, что коррелирует с влиянием времени старения на температуру M_S и подтверждается при исследовании температурной зависимости критических напряжений (рис.1). В кристаллах *A* ЭПФ реализуется при $\sigma_{внеш}$=300 МПа и его величина равна $\varepsilon_{ЭПФ}$=2,7%. В кристаллах *B* при $\sigma_{внеш}$=200 МПа наблюдается деформация превращения $\varepsilon_{ЭПФ}$=2,6%, а в кристаллах *C* при $\sigma_{внеш}$=50 МПа появляется ЭПФ, равный $\varepsilon_{ЭПФ}$=2,9%. Максимальная

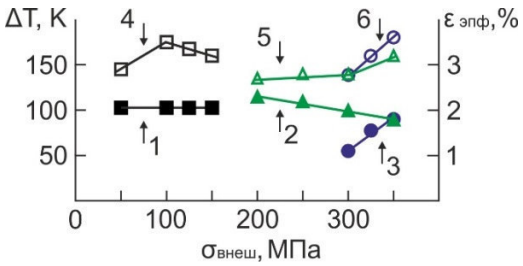


Рис. 3.Зависимости величин температурного гистерезиса (кривая 1 - кристалл С, кривая 2 - кристалл В, кривая 3 - кристалл А) и эффекта памяти формы (кривая 4 - кристалл С, кривая 5 - кристалл В, кривая 6 - кристалл А) от внешней растягивающей нагрузки для монокристаллов сплава FeNiCoAlTi

величина обратимой деформации $\varepsilon_{ЭПФ}$=3,7% реализуется при $\sigma_{внеш}$=350 МПа после старения в течение 3 часов в кристаллах *А*. В кристаллах *В* максимум ЭПФ составляет $\varepsilon_{ЭПФ}$=3,2%, который наблюдается при $\sigma_{внеш}$=350 МПа. В кристаллах *С* при увеличении внешней нагрузки до 100 МПа обратимая деформация становится максимальна и равна 3,5%. Значения $\varepsilon_{ЭПФ}$ для всех времен старения не достигают теоретической величины деформации решетки ε_0 при γ-α' МП для соответствующей ориентации. Это связано, во-первых, с уменьшением объема матрицы, испытывающей γ-α' МП при выделении частиц γ'-фазы, которые сами не испытывают МП, а деформируются только упруго, и, во-вторых, из-за наличия крупных частиц карбида титана TiC, которые возникают в процессе выплавки и роста монокристаллов и приводят к уменьшению пластичности кристаллов.

На рис.3 видно, что величина температурного гистерезиса ΔТ зависит от времени старения, что коррелирует с уровнем напряжений высокотемпературной фазы: чем выше уровень напряжений высокотемпературной фазы, тем меньше величина температурного гистерезиса ΔТ. В кристаллах *А* уровень напряжений высокотемпературной фазы максимален, а величина температурного гистерезиса минимальна: при $\sigma_{внеш}$=50 МПа ΔТ=60 К. В кристаллах *В* при внешних напряжениях $\sigma_{внеш}$=200 МПа ΔТ=130 К. В кристаллах *С* при $\sigma_{внеш}$=50 МПа температурный гистерезис равен ΔТ=105 К.

Итак, экспериментально на монокристаллах сплава FeNiCoAlTi при деформации растяжением установлено, что изменением времени старения при одной температуре старения можно управлять температурами M_S и $T(M_d)$, уровнем напряжений высокотемпературной фазы, величинами $\alpha=d\sigma_{0,1}/dT$, ЭПФ и температурным гистерезисом.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №14-08-00092а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кокорин, В.В. Мартенситные превращения в неоднородных твердых растворах / В.В. Кокорин. – Киев: Наук, думка, 1987. – 168 с.
2. Sehitoglu, Zhang X.Y., Kotil T., Canadic D., Chumlyakov Yu.I., Maier H.J.. Shape memory behavior of FeNiCoTi single and polycrystals//Metallurgical and Materials Transactions A, 2002.-V. 33A - P. 3661-3672
3. Chumlyakov Yu.I., Kireeva I.V., Panchenko E.Yu. at all. Effect of shape memory and superelasticity in FeNiCoTi single crystals with γ-α’ thermoelastic martensitic transformation. Doclady Academii Nauk, 2004-V. 394 - N1-P.54-57

НАНЕСЕНИЕ МЕДНОГО ПОКРЫТИЯ НА АЛЮМИНИЕВЫЕ ПОВЕРХНОСТИ С ВЫСОКОЙ ПРОЧНОСТЬЮ СЦЕПЛЕНИЯ

Ю.Н. Половинкина, Ю.Л. Шаненкова, А.С. Сайгаш

Научный руководитель: доцент, к.т.н. А.С. Сайгаш

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: ynp2@tpu.ru

DEPOSITION COPPER COATING ON ALUMINUM SURFACE WITH HIGH ADHESION STREIGTH

Y.N. Polovinkina, Y.L. Shanenkova, A.S. Saygash

Scientific Supervisor: PhD, A.A Saygash

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: ynp2@tpu.ru

Abstract. *In the article, there has been method about the possibility of the copper coating deposition on the aluminum contact surface using the high-speed plasma jet generated by the coaxial magneto plasma accelerator. XRD-diffraction, optical micrographs and scratch test were carried out in this work.*

Низкая величина удельного сопротивления обуславливает повсеместное использование меди и алюминия, как главных материалов в электроэнергетике. Непосредственное их соединение значительно увеличивает величину переходного контактного сопротивления, что является следствием увеличения потерь электроэнергии и ухудшения качества контакта [1]. В работе предлагается новый метод совмещения контактной пары медь-алюминий путем нанесения медного покрытия на алюминиевые контактные поверхности с помощью сильноточного коаксиального магнитоплазменного ускорителя с медными электродами (рисунок 1) [2]. В отличие от других существующих методик, данный способ является достаточно простым (не требует предварительной подачи и обработки наносимого материала), процесс нанесения покрытий достаточно быстрый (порядка 1 мс), низкая энергоемкость процесса.

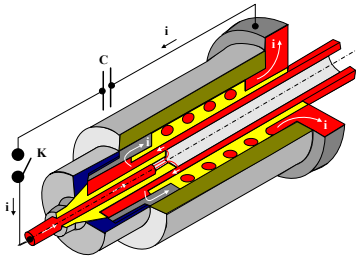


Рис. 1. Схема КМПУ

Полученные образцы первоначально без предварительной обработки были исследованы методом рентгеновской дифрактометрии. Типичная рентгенограмма полученного покрытия и изображения получаемых образцов представлены на рисунке 2. По дифрактограмме видно, что основной фазой в покрытие ожидаемо является медь (карточка 85-1326PDF4) [3]. Также находят отражения рефлексы алюминия на углах 2θ, равных 38,5°; 44,5°; 78°. Появление этих отражений может быть обусловлен как

малой толщиной покрытия, так и попаданием его частиц в материал покрытия в процессе гидродинамического перемешивания материалов. Плазма высокой температуры при достижении поверхности подложки плавит ее верхний слой. Таким образом, алюминий и медь, находясь в жидком состоянии, локально могут перемешиваться под воздействием высокоскоростной хвостовой части импульсного потока, после чего в процессе кристаллизации образовывают однородную структуру.

Толщина покрытий исследовалась методом сканирующей электронной микроскопии. Было установлено, что для всех образцов толщина покрытия варьируется от 50 до 100 мкм. Как видно из рис.3, медные покрытия, наносимые предложенным способом, получаются равномерными, однако плотность их прилегания к подложке значительно отличается. Так, покрытие, полученное в опыте 1 (рис.3а), полностью повторяет неровности и изгибы алюминиевой подложки. Это приводит к тому, что видимая граница раздела отсутствует полностью и таким образом обеспечивается плотное прилегание. Стоит отметить, что в области соединения покрытия с подложкой, обнаруживается присутствие как частиц меди в подложке, так и частиц алюминия в покрытии. Это также подтверждает предположение о их взаимном перемешивании материалов в жидкой фазе.

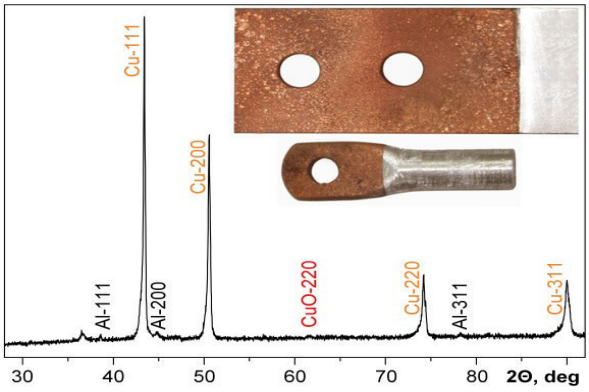


Рис. 2. Типичная рентгеновская дифрактограмма и фотография Al образцов с Cu покрытием

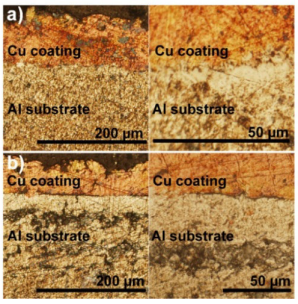


Рис. 3. Микрофотографии шлифов поперечного среза образцов полученных при расстоянии до мишени 225 мм и 300 мм

Для образца, полученного в опыте №2 (рис 3б), характерно наличие явно заметной границы между покрытием и подложкой. Ее формирование обусловлено удалением мишени от среза ствола КМПУ, что влияет на конечную скорость, с которой медь-содержащая плазма достигает алюминиевого образца. За время движения в рабочей камере, плазменный поток существенно теряет свою температуру и кинетическую энергию, что обуславливает отсутствие зоны взаимного перемешивания материалов и неравномерное сопряжение покрытия с подложкой. Полученный результат позволяет судить о том, что скорость, с которой плазменный поток достигает алюминиевой подложки, непосредственным образом влияет на качество получаемого покрытия. Более высокая скорость плазменной струи позволяет получить покрытие, которое полностью повторяет все неровности профиля подложки и обеспечивает плотное прилегание покрытия. Одним из главных факторов, определяющих качество нанесенного покрытия, влияющее на продолжительность работы, является адгезия. Для образцов, которые используются в условиях с изменяющимися нагрузками, в данном случае зависящими от величины протекающего тока, этот параметр становится главным. Поэтому полученные образцы должны иметь достаточно высокую прочность сцепления, чтобы предотвратить возможные внештатные ситуации, которые могут произойти за счет отслаивания покрытия от подложки.

На рисунке 4 представлены кривые, полученные при проведении скретч-теста для определения прочности сцепления для образца №1, а также SEM снимок царапины, по которому определялось место, где покрытие отслоилось от подложки.

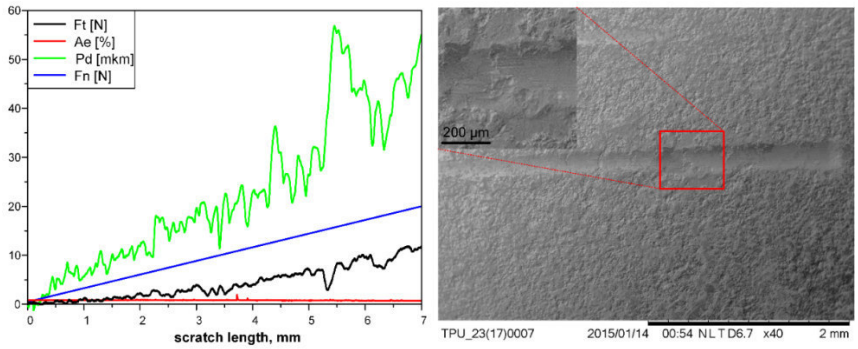


Рис. 4. Результаты скретч-теста a) полученные кривые; b) SEM снимок царапины

Для образца №1 первоначально прочность сцепления определялась по микроснимку царапины. Используя SEM изображение, было определено место, в котором покрытие отошло от подложки. Принимая во внимание ширину царапины 224 µm и скорость движения индентора 1 мм/мин, была найдена величина плотности сцепления, которая равнялась 2430 МПа. Величина плотности сцепления, найденная по графику проникновения индентора в этой точке, оказалось приблизительно равной 2480 МПа. Как видно из полученных результатов, оба метода дают приблизительно одинаковые величины и данный метод расчета может рассматриваться как приемлемый для оценки прочности сцепления при проведении скретч-теста. Тем не менее, стоит отметить, что получающиеся величины прочности сцепления значительно превышают прочность сцепления, достигаемую другими методами напыления меди на алюминий, так для способа холодного газодинамического напыления эта величина составляет 700 МПа [4].

В работе представлены результаты, свидетельствующие о возможности совмещения меди и алюминия путем нанесения медного покрытия на алюминиевые подложки за счет использования высокоскоростной импульсной струи электроразрядной плазмы. Предложенный в работе метод позволяет не только совместить медь и алюминий, но и достичь высокой адгезии за счет наличия области взаимного перемешивания материалов, которая определяет их прочное сцепление.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Antler M. Survey of contact fretting in electrical connectors // IEEE Transactions on components, hybrids, and manufacturing technology. – 1985. – CHMT-8(1). – P. 87-104.
2. Пат. 137443 РФ. МПК7 H05H 11/00. Коаксиальный магнитоплазменный ускоритель / А.А Сивков, А.С. Сайгаш, Ю.Л. Колганова. Заявлено 24.09.2013; Опубл. 10.02.2014, Бюл. № 4. – 6с.
3. Swanson H.E. and Tatge E. Standard X-Ray Diffraction Powder Patterns // NBS Circular Natl. Bur. Stand. Circ. (US). – 1953. – № 1, 21. – p. 539.
4. Barradas S., Molins R., Jeandin M., Arrigoni M., Boustie M., Bolis C., Berthe L., Ducos M. Application of laser shock adhesion testing to the study of the interlamellar strength and coating–substrate adhesion in cold-sprayed copper coating of aluminum // Surface & Coatings Technology. – 2005. – 197(1). – P. 18– 27

ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАНИЙ В ОБРАЗЦАХ ГОРНЫХ ПОРОД ТАШТАГОЛЬСКОГО ЖЕЛЕЗОРУДНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Е.К. Помишин, Л.В. Яворович
Научный руководитель: к.ф.-м.н. А.А. Беспалько
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: pomishin_evgeny@mail.ru

EXPERIMENTAL RESEARCHES OF MECHANOELECTRICAL TRANSFORMATIONS IN TASHTAGOLSKY IRON-ORE FIELD ROCK

E.K.Pomishin, L.V. Yavorovich
Advisor: candidate of physical and mathematical sciences, A.A. Bespalko
National Research Tomsk Polytechnic University,
Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: pomishin_evgeny@mail.ru

Abstract. *Physical modeling in lab is approach of definition of main mechanical transformations behaviours in rock massive for choice of electromagnetical signals optimum characteristics and parameters of electomagnetical emission for developed approach of crush burst estimate. It is support connection between mechanoelectrical transformations characteristics and stress strain state of researched object. Physical modeling of mechanoelectrical transformations in the lab was made under a press by axial quasistatic compression of rock specimen up to destruction. During stressing applied injections of specimens using determined acoustic signals. For researches used model and real specimens of Tashtagolsky iron-ore field rock, such as ore and matrix rock.*

При отработке железорудных месторождений в массивах горных пород возникают катастрофические динамические явления в форме техногенных землетрясений, ударов горно-тектонического типа, обрушения больших масс горных пород и др. Освоение глубоких горизонтов и массовые взрывы рудных блоков обостряет проблему прогноза геодинамических проявлений. Для предупреждения этих явлений необходим надежный прогноз горно-геологических и геомеханических условий ведения горных работ.

Измерения, выполненные на образцах горных пород, показывают, что электромагнитное излучение (ЭМИ) является хорошим предвестником для определения максимальной прочности образцов и может быть использовано для мониторингаизменения напряженного состояния горного массива [1–3]. Однако, при изменении напряженно-деформированного состояния (НДС) горных пород, как для образцов в лабораторных исследованиях, так и для горных пород в массиве, процесс механоэлектрических преобразований происходит на всех этапах деформирования, начиная с момента зарождения микротрещин и заканчивая разрушением. В зависимости от этапа деформирования в характеристиках электромагнитных сигналов (ЭМС) присутствуют свои особенности. Ранее было показано, что генерация ЭМС в горных породах вызывается как эффектами, связанными с образованием микротрещин, так и с

прохождением акустических волн через них, которые вызывают колебания заряженных дефектов. При этом, как будет показано ниже, влияние свойств материала при возбуждении ЭМС при помощи акустических волн подобно влиянию свойств материала на параметры ЭМС, которое возбуждается при механическом воздействии. В представленной работе возбуждение ЭМС создавалось при прохождении акустического сигнала на различных этапах напряженно-деформированного состояния образцов.

В связи с этим целью данной работы является установление влияния механических свойств образцов горных пород на параметры ЭМС, возбуждаемого детерминированным акустическим сигналом.

Экспериментальные исследования

Исследуемые образцы реальных горных пород были отобраны на Таштагольском железорудном месторождении. Образцы вырезались из кернового материала и имели форму цилиндра диаметром 42 мм и высотой 80 мм. Перед проведением исследований торцевые стороны образца сошлифовывались до плоскопараллельности. Это обеспечивало соосность образца и плит пресса и равномерность распределение нагрузки на торцевую поверхность образца. В таблице 1 приведены петрографические особенности исследуемых образцов.

Таблица 1

Петрографические данные исследуемых образцов №5 и №13

№ образца	Масса образца, г	Плотность образца, г/см^3	Объем образца, см^3	Объем магнетита, см^3	Масса магнетита в образце, г	Содержание магнетита в образце,%	Предел прочности на сжатие, кН
5	399	3,66	109	33	172	43	261
13	434	3,98	109	50	256	59	131

В процессе одноосного сжатия образцов от начала приложения нагрузки и через 30-40 кН до разрушения проводилось десятикратное детерминированное акустическое возбуждение. В наших экспериментах исследуемые образцы имели различия в текстурном строении, наблюдались трещины различной ориентации и размеров, залеченные и незалеченные кальцитом. В результате, неоднородность состава, включения, дефектность приводит к увеличению количества и протяженности двойных электрических слоев, а значит к увеличению количества диполей, излучающих электромагнитные импульсы. При акустическом воздействии на такие образцы это обстоятельство способствует активному переходу механической энергии в энергию электромагнитного поля, что выразилось в увеличение амплитуды спектральных составляющих ЭМС в наших экспериментах. На рис. 1 приведены зависимости амплитуды ЭМО от этапа нагружения для образца №13 (а) и образца №5 (б).

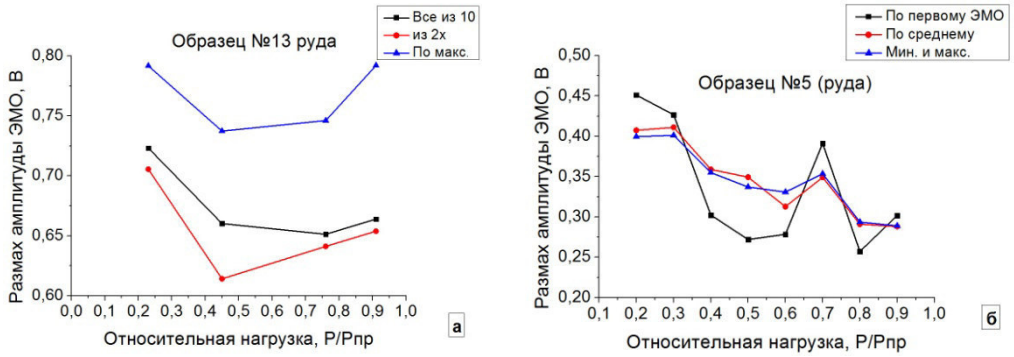


Рис. 1. Зависимости амплитуды электромагнитного отклика от этапа нагружения одноосным сжатием образцов №13(а) и №5(б)

Анализируя полученные результаты, следует отметить, что независимо от того, сколько производится акустических возбуждений, тенденция изменения амплитуды электромагнитных откликов (ЭМО) сохраняется. Так, для образца №13, имеющего в своем составе 59 % магнетита с увеличением нагрузки амплитуда сначала уменьшается до нагрузки 0,45 $P_{пр}$. Начиная с этой нагрузки, амплитуда ЭМО начинает увеличиваться. Это продолжается до достижения образцом предельной прочности, которая составила 131кН. Для образца №5, имеющего в своем составе меньше магнетита, по сравнению с образцом №13, т.е. 43%, ход зависимости амплитуды от этапа нагружения при одноосном сжатии на начальных этапах повторяет представленный на рис.1 (б).В начале нагружения наблюдается уменьшение амплитуды ЭМО, которое продолжается до нагрузки 0,5$P_{пр}$. После этой нагрузки наблюдается увеличение амплитуды до нагрузки 0,7 $P_{пр}$и затем опять уменьшение амплитуды.Перед разрушением амплитуда ЭМО растет. Такое некоторое отличие в амплитуде электромагнитных откликов для образцов с разным содержанием магнетита, можно объяснить тем, что предельная прочность этих образцов разная. Для образца №13 она составила 131 кН, а для образца №5 - 261 кН.По предельной прочности эти образцы отличаются в два раза. Известно, что на прочность горных пород большое влияние оказывают такие факторы, как структурно-текстурное строение, наличия включений, имеющих различную прочность, пор, залеченных и незалеченных трещин. И чем больше неоднородностей, тем меньше предельная прочность, а значит больше источников механоэлектрических преобразований. Из представленных на рис.1 экспериментальных результатов видно, что для образца №13, имеющего меньшую предельную прочность, амплитуда ЭМО больше, по сравнению с образцом №5, имеющего предельную прочность 261 кН. Увеличение амплитуды ЭМО образца №5 на нагрузке 0,7 $P_{пр}$ указывает, что на этом этапе нагружения произошло формирования очага разрушения, которое отмечается повышением электромагнитной активности. Для образца №13 такой зависимости не наблюдается, т.к. подготовка разрушение этого образца началось сразу же от начала одноосного сжатия.

Заключение

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что чувствительность к дефектности ЭМС при многократном прохождении акустической волны возбуждения через объект контроля позволяет отслеживать эволюцию накопления дефектов в условиях НДС. При этом создаются предпосылки к разработке метода мониторинга состояния объекта с точки зрения его разрушения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках проектной части государственного задания в сфере научной деятельности и гранта РФФИ № 14-08-00395.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. V. Frid, K. Vozoff, Electromagnetic radiation induced by mining rock failure, Inter. J. Coal Geol.,64 (1-2) (2005) 57–65.
2. P. Koktavy, Experimental study of electromagnetic emission signals generated by crack generation in composite materials, Meas. Sci. Technol., 20 (1) (2009) 015704.
3. A. A. Bespal'ko, L. V. Yavorovich, E. E. Viitman, P. I. Fedotov, V. A. Shtirts, Dynamoelectric energy transfers in a rock mass under explosion load in terms of the Tashtagol mine, J. Min. Sci.,46 (2) (2010) 136-142.

РАСЧЕТЫ ЭНЕРГИИ АНТИФАЗНЫХ ГРАНИЦ В ПЛОСКОСТИ КУБА (001) В ИНТЕРМЕТАЛЛИДАХ Ni_3Ge И Ni_3Al

С.А. Поробова, Ю.А. Абзаев, А.А. Клопотов
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. А.А. Клопотов
Томский государственный архитектурно-строительный университет,
Россия, г. Томск, пл. Соляная, 2, 634003
E-mail: porobova.sveta@yandex.ru

ENERGY CALCULATIONS OF ANTIPHASE BOUNDARIES LYING ON (001) PLANES IN NI_3GE AND NI_3AL INTERMETALLIDES

S.A. Porobova, Yu.A. Abzaev, A.A Klopotov
Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.A Klopotov
Tomsk State University of Architecture and Building, Russia, Tomsk, Solyanaya sq., 2, 634003
E-mail: porobova.sveta@yandex.ru

Abstract. *The paper presents ab initio energy calculations of antiphase boundaries lying on planes (001) in Ni_3Ge and Ni_3Al intermetallides. Calculations are carried out at 0 K temperature for densely-packed domains by 4, 6, 12, 18 and 24 cube planes (001). It is shown that energy of antiphase boundaries in Ni_3Ge intermetallide increases with the increase of domains from 70.07 to 620.06 mJ/m^2. In Ni_3Al, the energy of antiphase boundaries decreases with the increase of the domain size from 226.51 to 146.32 mJ/m^2. Fermi energy in Ni_3Ge does not practically vary at a shift of atomic planes (1/2){110}. On the contrary, Fermi energy increases in Ni_3Al, and new electron states are observed as a result of (1/2){110} shift.*

Наиболее важные области применения жаропрочных сплавов это авиационная и ракетная техника. В настоящий момент этим требованиям максимально отвечают сплавы на основе никеля, которые и используются наиболее активно. Поэтому фундаментальные исследования, направленные на выяснение природы высокотемпературной аномалии предела текучести деформация в интерметаллидеNi_3Ge являются актуальными.

В данной работе представлены результаты расчетов из первых принципов энергии АФГ в плоскостях куба (001) в интерметаллидах Ni_3Al и Ni_3Ge. Выявление особенностей влияния размеров доменов и зарядовой поляризации Милликена в плоскостях сдвига на энергию АФГ в кубических плоскостях.

Интерметаллиды Ni_3Al и Ni_3Ge обладают структурой $L1_2$. В этих интерметаллидах основными носителями деформации являются сверхдислокации Марсинковского с векторами Бюргерса (1/2){110}. В Ni_3Ge и Ni_3Al наблюдается температурная аномалия предела текучести [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**], которая обусловлена термоактивированным формированием барьеров Кира-Вильсдорфа (КВ) на винтовых компонентах сверхдислокаций (СД). К числу основных факторов, регулирующих склонность к образованию барьеров КВ относится анизотропия энергии антифазных границ (АФГ) в плоскостях октаэдра и куба [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**]. Соотношение между энергии АФГ и взаимодействующих дислокаций определяет ширину сверхдислокации в кубической плоскости скольжения. Вплоть до разрушения интерметаллида в дислокационной субструктуре сохраняется

однородное распределение с доминирующим вкладом контактного торможения в деформационное упрочнение. Следовательно, энергия АФГ оказывает влияние также на подвижность сверхдислокаций и междислокационное взаимодействие. Согласно анализу литературных данных [3-5] расчеты энергии АФГ из первых принципов имеют большие расхождения. В литературе отсутствует также сравнительный анализ зависимости энергии антифазных границ в интерметаллидах Ni_3Al и Ni_3Ge от размеров доменов, проведенный на основе расчетов из первых принципов в частности, в кубических плоскостях скольжения.

Методика расчетов. Процедура расчета и детали кода приведены в работе [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**]. Полная энергия решеток интерметаллидах Ni_3Al и Ni_3Ge в исходном состоянии без доменов, энергия доменов с АФГ по плотноупакованным кубическим плоскостям до и после сдвига на вектор (1/2){110} определялась при температуре 0 К. При геометрической оптимизации атомы в решетках Ni_3Al и Ni_3Ge занимают позиции, при которых энергия основного состояния оказывается минимальной. Расчеты орбиталей электронных состояний, распределение одноэлектронной плотности и энергии основного состояния производились самосогласованным образом. Волновые функции валентных электронов атомов никеля ($3d^84s^2$), германия ($4s^24p^2$), алюминия ($3s^13p^1$) анализировались в базисе плоских волн с радиусом обрезания кинетической энергии в 330 эВ. В геометрически оптимизированных решетках Ni_3Al и Ni_3Ge были выделены последовательные плоскости (001) с векторами сдвига $a = [100]$ и $b = [010]$, которые совместно с вектором $c = [001]$ использовались в качестве базисных векторов доменов.

Энергия антифазной границы определяется по формуле $J = (E_c - E_0)/S$ (где E_c – полная энергия домена с АФГ, E_0 – энергия домена без АФГ, S – площадь АФГ сдвига).

Результаты и их обсуждение. Были проведены расчеты полной энергии доменов в исходном состоянии и после сдвига на вектор (1/2)[1î0] верхних половин доменов, составленных их 4, 6, 12, 18 и 24 плоскостей куба (001). На рисунке приведено расположение атомов Ni и Ge в домене, состоящем из 4 и 6 плоскостей (001). Полученные в нашей работе значения энергии АФГ приведены в таблице. Эти данные согласуется с литературными [3-4]. В четырехслойных доменах энергия E_F оказалась минимальной в сплаве Ni_3Ge (70.07 эВ), и максимальной в Ni_3Al (226.51эВ). С ростом размера доменов энергия АФГ в интерметаллиде Ni_3Ge возрастает почти на порядок и достигает значения 620.06 эВ, а в сплаве Ni_3Al, наоборот, уменьшается до 146.32 эВ. Расчеты показали, что энергия Ферми в интерметаллидах Ni_3Ge и Ni_3Al возрастает с увеличением размера доменов. Анализ показал, что рост энергии E_F связан с добавлением в домене кубических плоскостей, и, следовательно, ростом числа электронных состояний на поверхности Ферми. Сдвиг на вектор смещения (1/2)[1î0] в плоскости куба в каждом домене, как правило, приводит к незначительному росту энергии E_F. Незначительное повышение сопровождается значительным увеличением энергии J в Ni_3Ge, и снижением энергии J в сплаве Ni_3Al.

Таблица 1

Зависимость энергии АФГ в плоскости куба от числа плоскостей в домене

Число плоскостей в домене	Ni_3Ge		Ni_3Al	
	J, мДж/м^2	E_F, мДж/м^2	J, мДж/м^2	E_F, мДж/м^2
4	70.07	-3.02	226.51	-2.74
6	361.50	-2.35	220.69	-2.06
12	602.44	-1.15	128.22	0.528
18	617.67	-0.447	140.59	0.002

24	620.06	0.045	146.32	0.528

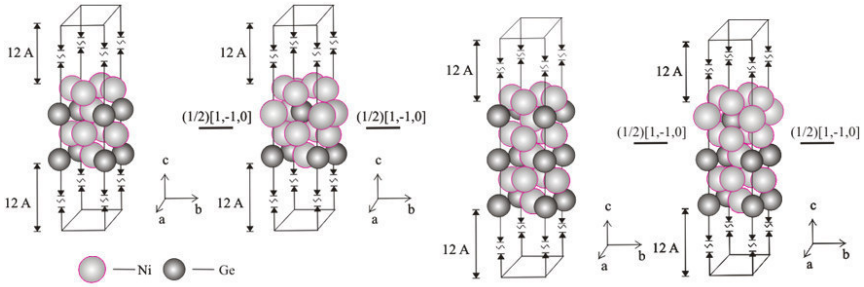


Рис. 1. Распределение атомов Ni и Ge в домене, состоящем из 4 и 6 плоскостей (001). Базисные вектора доменов равны: a=(1/2) [1,-1,0] (ось X), b=(1/6)[1,1,0] (ось Y) и c=[001]

В интерметаллидах Ni_3Ge и Ni_3Al со сверхструктурой $L1_2$ упругое отталкивание дислокаций в сверхдислокациях в кубической плоскости скольжения компенсируется энергией АФГ. Расчеты энергии АФГ свидетельствуют, что ширина сверхдислокаций в Ni_3Ge и Ni_3Al существенно различается, различается также трение подвижных сверхдислокаций. Все это позволяет сделать предположение, что деформационное упрочнение в интерметаллиде Ni_3Ge обеспечивается индивидуальным торможением сверхдислокаций в кубических плоскостях, и междислокационным взаимодействием в рамках однородных субструктур. В монокристаллах интерметаллида Ni_3Ge с одиночных ориентаций за температурой пика аномалии предела текучести наблюдается однородный тип субструктуры вплоть до деформаций разрушения, а также при сверхпластичности [1]. Деформация одиночными дислокациями в интерметаллиде Ni_3Ge маловероятна.

Таким образом, в работе из первых принципов были оценены энергии АФГ в плоскости куба в интерметаллидах Ni_3Ge и Ni_3Al для доменов с 4, 6, 12, 18 и 24 плоскостями (001). Показано, что энергии АФГ существенно различаются, и разница возрастает с увеличением числа плоскостей (001) в доменах. С увеличением размера доменов энергия АФГ возрастает в Ni_3Ge, и снижается в Ni_3Al. Следствием высоких значений энергии АФГ в кубической плоскости является существенно меньшая ширина сверхдислокации в Ni_3Ge по сравнению с Ni_3Al, высокое трение сверхдислокаций, а также однородный тип субструктуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абзаев Ю.А., Старенченко В.А., Соловьева Ю.В., Козлов Э.В. Влияние ориентации на температуру пика аномалии предела текучести в монокристаллах сплава Ni_3Ge. // ФММ. 2006. Т.101. №6. С.644 – 648.
2. Абзаев Ю.А., Старостенков М.Д., Клопотов А.И. Первопринципные расчеты концентрационной зависимости упругих модулей в монокристаллах $Ni_3(Ge_{1-x},Al_x)$. // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2014. – Т. 11, №1. - С.56-62
3. Jandl I., Reichmann T.L., Richter K.W. The Ni-rich part of the Al-Ge-Ni phase diagram. // Intermetallics. 2013. V. 32. P.200-208.
4. Conforto E., Molenat G., Caillard D. Comparison of Ni-based alloys with extreme values of antiphase boundary energies: dislocation mechanisms and mechanical properties. // Phil. Mag. 2005. V.85. N.2-3. P.117-137
5. Yu X.-X., Wang C.-Y. Effect of alloying element on dislocation cross-slip in γ'-Ni_3Al: a first-principles study. // Phil. Mag. 2012. V.92. N.32. P.4028-4039.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ТУГОПЛАВКИХ ЧАСТИЦ НА ПРОЧНОСТНЫЕ И УПРУГО-ПЛАСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛИТЕЙНЫХ СПЛАВОВ АЛЮМИНИЯ ПРИ УДАРНО-ВОЛНОВОМ НАГРУЖЕНИИ

В.В. Промахов[1], И.А. Жуков[1], С.А. Ворожцов[2]

Научные руководители: д.ф.-м.н. А.Б. Ворожцов, д.ф.-м.н. А.С. Жуков

[1]Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН,

Россия, г. Бийск, ул. Социалистическая, 1

[2]Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: vvpromakhov@mail.ru

INFLUENCE OF ADDITIVES REFRACTORY PARTICLES ON STRENGTH AND ELASTIC-PLASTIC PROPERTIES OF ALUMINUM CASTING ALLOYS UNDER SHOCK WAVE LOADING

V.V. Promakhov[1], I.A. Zhukov[1], S.A. Vorozhtsov[2]

Scientific Supervisors: Dr. A.B. Vorozhtsov, Dr. A.S. Zhukov

[1]Institute for Problems of Chemical & Energetic Technologies SB RAS, Russia, Altai region,

Biysk, Socialisticheskaya str., 1, 659322

[2]Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: vvpromakhov@mail.ru

Abstract. *The purpose of this work was to determine the parameters of dynamic fracture of composite alloys Al-TiB_2. The structure and mechanical properties of metal matrix composites was studied. Experimental study of strength and elastic-plastic properties of the composite alloys under shock-wave loading was studied. Studies have shown perspectivity of producing master alloy with a given morphology refractory particles.*

Современное развитие авиакосмической и автомобильной промышленности обусловливает потребность в новых материалах, способных удовлетворить требованиям новой техники, для которой характерно ужесточение условий эксплуатации: повышение нагрузок, скоростей, температур, агрессивности сред, уменьшение веса и т.д. Традиционные материалы уже не могут удовлетворить эти запросы. Большое значение в этой области имеют алюминиевые композиты [1,2]. Разработка легких сплавов на основе алюминия велась и совершенствовалась в течение многих десятилетий. Прочность и пластичность этих материалов, главным образом, достигалась за счет контроля химического состава сплава, размера зерна, твердого раствора, а также модифицирования. Однако, согласно большинству современных исследований в области легких сплавов, оптимальным способом, удовлетворяющим требованиям физических основ материаловедения, специфике промышленного внедрения и экономической эффективности, является создание новых материалов с гетерофазной структурой путем дисперсного упрочнения. Такие материалы,

состоящие из матрицы и распределенных в ней армирующих элементов, обладают качественно новыми, зачастую уникальными свойствами [3].

Известно, что прочность материалов сильно зависит как от микроструктуры, так и от условий нагружения (температура, скорость деформирования и т. д.). В условиях интенсивных импульсных воздействий материал перед разрушением испытывает сжатие в ударной волне, которое сопровождается его необратимым разогревом и, в некоторых случаях, перестройкой кристаллической структуры. Экспериментальная информация о прочностных и упругопластических свойствах металлов, сопротивлении металлов в широком диапазоне параметров нагрузки и начального состояния необходима для развития физики твёрдого тела, физики прочности и пластичности в области высоких скоростей деформирования.

В рамках работы были получены образцы композиционных сплавов на основе алюминия (АК7) с микрочастицами диборида титана. Пороки диборида титана получены методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Введение порошков TiB_2 в расплав металла проводили с использованием предварительно полученных лигатур. Введение лигатур проводили при одновременной обработке расплава мощными ультразвуковыми (УЗ) воздействиями. Диапазон частот обработки составлял 18,1 кГц.

Проведены исследования структуры полученных композиционных сплавов. Установлено, что независимо от вида частиц наблюдалось уменьшение среднего размера зерен в сплаве Al-4%Cu относительно исходного, таблица 1. При этом увеличение содержания частиц в сплавах от 0.025 до 0.05 масс.% значительно сказывается на механических свойствах композитов В частности, при введении 0,025% частиц TiB_2 предел прочности составил 130 МПа, а при введении 0,05 % частиц TiB_2 предел прочности составил 170 МПа. Интересен тот факт, что при увеличении содержания частиц в сплаве в некоторых случаях наблюдалось увеличение предела текучести. Также выявлено, что добавка твердых частиц приводит к повышению максимальной деформации до разрушения.

Таблица 1

Результаты статических экспериментальных исследований физико-механических свойств композитных сплавов

№	Средний размер зерна, мкм	Модуль Юнга, МПа	Предел текучести, МПа	Предел прочности, МПа	Максимальные деформации, %
Al-4%Cu	330	21 318	52	77	1,53
Al-4%Cu+0.025%TIB_2	220	36 148	58	130	5,45
Al-4%Cu+0.05%TIB_2	175	38 050	69	170	7,37

Свойства сплавов при динамическом нагружении изучались с использованием техники ударно-волнового эксперимента. При измерениях учитывалось, что структура ударной волны и динамика волновых взаимодействий в исследуемом материале определяются, помимо термодинамического уравнения состояния вещества, процессами упругопластического деформирования и разрушения в материале. В работе измерялись профили скорости тыльной свободной поверхности образцов во время ударного сжатия, с последующим расчетом динамического предела упругости (HEL) и динамической прочности на разрыв (откольной прочности).

Нагружение образцов проводилось ударом алюминиевых пластин толщиной 0.4 мм со скоростью 0.6 км/с. Метание ударников осуществлялось с применением взрывных устройств. В экспериментах регистрировалась профили скорости свободной поверхности образца как функции времени. Измерения проводились с использованием лазерного Доплеровского измерителя скорости VISAR, имеющего в использовавшейся конфигурации временное разрешение 0.8 нс. В таблице 2 представлены данные о параметрах упруго-пластических свойств литейных сплавов на основе алюминия при ударно-волновом нагружении.

Таблица 2

Результаты измерений динамического предела упругости и откольной прочности исследуемых материалов.

Материал	№	h_{samp}, мм	u_{HEL}, м/с	Δu_{fs}, м/с	σ_{HEL}, ГПа	σ_{sp}, ГПа
Al-4%Cu	12	2.294	26.5	146	0.221	1.06
Al-4%Cu+0.025TiB_2	5	2.275	17.4	146	0.144	1.06
Al-4%Cu+0.05TiB_2	6	2.240	27	132	0.224	0.96

Была определена величина разрушающего напряжения при отколе (откольная прочность материала). Результаты измерений показывают, что введение твердых частиц в сплав ослабляют зависимость предела текучести от скорости деформирования. Различие скоростных зависимостей может быть настолько большим, что при статическом и высокоскоростном нагружениях влияние этих частиц на динамический предел прочности может изменять знак. Различие по знаку влияния ударно-волнового воздействия на сопротивление квазистатическому и высокоскоростному деформированию дает основание полагать, что основные механизмы высокоскоростной деформации и разрушения и, соответственно, структурные факторы, определяющие пределы текучести и прочности материала, не обязательно совпадают с таковыми при малых скоростях деформирования.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-38-60028 мол_а_дк и по Программе повышения конкурентоспособности ТГУ среди ведущих мировых научно-образовательных центров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A.D. Moghadam, B.F. Schultz, J.B. Ferguson, E. Omrani, P.K. Rohatgi, N. Gupta, Functional metal matrix composites: self-lubricating, self-healing, and nanocomposites – an outlook, JOM, 2014, vol. 66, pp. 872–881.
2. W.H. Sillekens, D.J. Jarvis, A. Vorozhtsov, V. Bojarevics, C.F. Badini, M. Pavese, S. Terzi, L. Salvo, L. Katsarou, H. Dieringa. The ExoMet Project: EU/ESA Research on High Performance Light Metal Alloys and Nanocomposites, Metallurgical and Materials Transactions A, 2014, vol. 45A, pp. 3349-3361.
3. Sergey A. Vorozhtsov, Dmitry G. Eskin, Javier Tomayo, Alexander B. Vorozhtsov, Vladimir V. Promakhov, Artem A. Averin, Anton P. Khrustalyov The Application of External Fields to the Manufacturing of Novel Dense Composite Master Alloys and Aluminum-Based Nanocomposites // Metallurgical and Materials Transactions A: Physics and Materials Science, 2015, V.46(7), 2850, pp. 2870-2875.

ВОЗМОЖНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВОДНОГО РАСТВОРА НИТРАТА КАЛИЯ В КАЧЕСТВЕ ДОЗИМЕТРА

Е.А. Проскурина, Л.Р. Меринова, Д.Ю. Колоколов
Научный руководитель: м.н.с., Д.Ю. Колоколов
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: ura-lilya@mail.ru

THE USING OF AQUEOUS SOLUTION OF POTASSIUM NITRATE AS A DOSIMETER

E.A. Proskurina, L.R. Merinova, D.Yu. Kolokolov
Scientific Supervisor: junior researcher, D.Yu. Kolokolov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: ura-lilya@mail.ru

***Abstract**. The possibility to use an aqueous solution of potassium nitrate as a dosimeter, which is equivalent to the irradiated aqueous mediums, is studied. It is shown that the use of the potassium nitrate as a dosimeter is restricted due to the change in radiation-chemical yield of nitrite ions in solutions of different concentration.*

С ростом практического интереса к использованию источников ионизирующего излучения для решения научных, технических и экологических задач возникает необходимость измерения интегральных характеристик генерируемого излучения. В настоящее время для диагностики ионизирующего излучения используется широкий спектр радиационно-индуцированных эффектов, имеющих стабильный радиационно-химический выход от поглощенной дозы [1].

В случае облучения многокомпонентных систем, например, водных растворов, необходимо оценить дозу, поглощаемую исследуемой системой. Поэтому, целью работы является исследование возможности использования водного нитрата калия в качестве химического дозиметра для измерения интегральных характеристик импульсного электронного излучения и для оценки дозы, поглощаемой исследуемой системой.

Методика эксперимента

Для облучения нитрата калия использовали импульсный ускоритель электронов «Astra-M», разработанный в лаборатории №1 ИФВТ ТПУ с максимальной энергией электронов 450 кэВ. Технические параметры ускорителя приведены в таблице 1.

Таблица 1

Технические параметры ускорителя

Импульсное напряжение	350-500 кВ
Ток пучка электронов в импульсе	До 1,5 кА
Частота импульсов	1-50 имп/с
Полная энергия электронов в импульсе	До 15 Дж
Плотность тока на мишени	10-30 А/см^2
Длительность импульса выведенного тока	120 нс

Определение нитрит-ионов, образующихся после облучения KNO_3 проводили химическим способом с реактивом Грисса по стандартной методике.

Результаты и их обсуждение

При радиационно-химическом разложении нитрата калия образуется несколько стабильных продуктов, устойчивых при комнатной температуре. В случае безводного нитрата калия такими продуктами являются нитрит-ион и кислород, образование которых можно записать в виде реакции [2]:

$$NO_3^- \rightarrow NO_2^- + \frac{1}{2}O_2$$

Кроме NO_2^- и O_2 при радиационно-химическом разложении KNO_3 получается перекисный нитрит-ион, соответствующий формуле ONO_2^-, образование которого наиболее характерно при высоких мощностях дозы. Для расчета поглощенной дозы в качестве основного продукта был выбран нитрит-ион, радиационно-химический выход которого составляет 1,6±0,2 ион/100эВ.

Значение радиационно-химического выхода нитрит-ионов, их концентрация и поглощенная доза связаны формулой, которая позволяет рассчитать значение поглощенной дозы в эВ/г вещества:

$$D = \frac{C \cdot V \cdot N_A}{G \cdot m}$$

Где C – концентрация нитрит иона в растворе, моль/л; V – объем, анализируемой пробы, л;
N_A – число Авогадро, $6{,}02*10^{23}$ ион/моль; m – масса, облучаемого образца KNO_3, г.
G – радиационно-химический выход нитрит-иона, равный 1,6 ион/100 эВ;

Значение поглощенной дозы, рассчитанное с помощью дозиметра на основе KNO_3, можно пересчитать и для любого исследуемого вещества, зная массовые тормозные способности дозиметрической и изучаемой систем соответственно [1].

$$D_{сист} = D_{дозиметр} \cdot \frac{(m^S)_{сист}}{(m^S)_{дозиметр}}$$

где $(m^S)_{сист}$ и $(m^S)_{дозиметр}$ - массовые тормозные способности дозиметрической и изучаемой систем соответственно.

Последняя формула применяется для расчётов электронных пучков с энергией электронов более 0,5 МэВ. При использовании в качестве излучения электронных пучков с меньшей энергией, реализуется случай, предполагающий полное поглощение ионизирующего излучения [1]. В этом случае доза, поглощенная исследуемой системой будет равна дозе, определенной дозиметром.

Практическое использование ускорителя для обработки многокомпонентных водных растворов ставит задачу оценки дозы, поглощенной водным раствором. Для этого наиболее целесообразным является использование дозиметрической системы, эквивалентной водным растворам. Основываясь на том, что нитрат-ион является эффективным акцептором электронов, в работе выполнены эксперименты по созданию дозиметрической системы на основе водного раствора KNO_3.

Для сравнения поглощённой дозы в твердом и жидком нитрате калия необходимо определение пробега электронов в растворе и твердом нитрате калия. Согласно литературным данным [3], используя значение максимального пробега β-частиц в Al (R_{Al}), можно определить максимальный пробег электронов в водном растворе и в твердом KNO_3 в диапазоне энергий 0,5-3 МэВ. Таким образом, при использовании электронов с энергией 0,5 МэВ, их пробег в водном растворе составляет 0,145 см, а в нитрате калия – 0,0768 см.

Для расчёта радиационно-химического выхода нитрит-ионов в водном растворе использовали формулу (2), что в нашем случае соответствует равенству поглощённой дозы твердым нитратом калия и его водным раствором. Значение дозы, полученное с помощью твердого KNO_3 и измеренная концентрация нитрит ионов, образующихся при воздействии излучения на водный раствор, позволили определить радиационное химический выход нитрит – ионов в водном растворе при одинаковых концентрациях облучаемого нитрата калия. Радиационно-химический выход нитрит-ионов в водном растворе KNO_3 оказался значительно ниже, чем в твердом нитрате калия и составил 1,00 ион/100 эВ в сравнении с кристаллическим нитратом калия, в котором значение радиационно-химического выхода равно 1,6 ион/100 эВ. Для объяснения этого различия, были выполнены эксперименты по влиянию количества воды на радиационно-химическое превращение нитрат-ионов в водном растворе. За количественную оценку было выбрано соотношение вода/KNO_3. В этом соотношении количество нитрат-ионов сохранялось одинаковым и соответствовало массе KNO_3 в облучаемом слое 0,18 г. Количество воды регулировали диаметром реактора, в которую помещали раствор, а глубина пробега оставалась постоянной величиной. На рис. 1. приведена зависимость радиационно-химического выхода нитрит-ионов в растворе при различном соотношения количества молекул нитрат-ионов к количеству молекул воды.

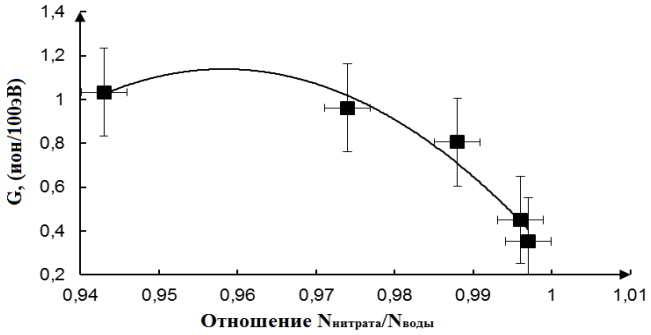


Рис. 1. Зависимость радиационно-химического выхода нитрит-ионов от соотношения нитрат-вода.

Расчет радиационно-химического выхода нитрит-ионов в водных растворах показал, что радиационно-химический выход снижается, что обусловлено протеканием рекомбинационных процессов, измеряемых временами 10^{-12}-10^{-14} с, которые не соизмеримы с временем протекания диффузионных процессов 10^{-7}-10^{-10} с.

Заключение

Показано, что радиационно-химический выход нитрит иона в растворе KNO_3 не является постоянной величиной и зависит от концентрации в водном растворе. Полученные результаты ограничивают использование водного раствора нитрата калия, как дозиметра, эквивалентного водным растворам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пикаев А.К. Дозиметрия в радиационной химии. – М.: Наука, 1975. – 312 с.
2. Авторское свидетельство SU № 1544030от 15.11.1989г. ДСП. – Способ дозиметрии ионизирующего излучения. / Л.В. Сериков, Т.А. Юрмазова, Л.Н. Шиян и др./ Заявлено от 14.12.87;
3. Беспалов В.И. Взаимодействие ионизирующих излучений с веществом. – Т.: Изд-во Томского Политехнического университета, 2008. – 236 с.

НАВОДОРОЖИВАНИЕ ЦИРКОНИЕВОГО СПЛАВА Э110 С ПОКРЫТИЯМИ НА ОСНОВЕ НИТРИДА ТИТАНА, ПОЛУЧЕННЫМИ МЕТОДОМ КАТОДНО-ДУГОВОГО ОСАЖДЕНИЯ С РАЗЛИЧНЫМ ПОТЕНЦИАЛОМ СМЕЩЕНИЯ

Т.С. Прямушко, Е.Б. Кашкаров

Научный руководитель: ассистент каф. ОФ ФТИ, к.т.н. Р.С. Лаптев

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

E-mail: tatyana.pryamushko@mail.ru

HYDROGENATION OF ZR-1NB ALLOY WITH TiN_x FILMS DEPOSITED BY FILTERED CATHODIC VACUUM ARC AT DIFFERENT PULSED BIAS VOLTAGE

T.S. Priamushko, E.B. Kashkarov

Scientific Supervisor: research assistant of General Physics Department, Dr. R.S. Laptev

Tomsk Polytechnic University, 634050, Russia, Tomsk, Lenin str., 30

E-mail: tatyana.pryamushko@mail.ru

Abstract. *This research shows the hydrogenation behavior of Zr-1%Nb samples with the titanium nitride coatings deposited by filtered cathodic vacuum arc with different bias voltage. Research results on the structure and elemental analysis coatings based on TiN, deposited with a different bias voltage, show that an increase in capacity results in a reduction of coating thickness, as well as in the ratio Ti / N.*

Основные технологические и эксплуатационные характеристики конструкционных материалов определяются содержанием в них газообразных примесей [1]. Основная проблема ухудшения эксплуатационных характеристик циркониевых сплавов связана с проникновением и накоплением водорода, что приводит к снижению их пластичности, охрупчиванию и замедленному гидридному растрескиванию. Одними из наиболее распространенных водородонепроницаемых покрытий являются покрытия на основе нитрида титана (TiN) [2], обладающие высокой химической стойкостью. Поскольку во время эксплуатации конструкционные материалы подвергаются агрессивному воздействию внешней среды, покрытие должно быть прочным, износостойким и обладать высокими адгезионными характеристиками. Наиболее популярным методом получения данных покрытий является метод катодно-дугового осаждения (КДО), характеризующийся высокой плотностью и адгезией покрытий. Недостатком метода является появление микрокапельной фракции на получаемых покрытиях [3]. Для минимизации данного дефекта используются плазменные фильтры и подача импульсного потенциала смещения на подложку [3] при напылении покрытий. Однако процесс наводороживания циркониевых сплавов с покрытиями на основе TiN, напыленных методом КДО с различными потенциалами смещения остается малоизученным. В связи с этим, целью данной работы является изучение процесса наводороживания образцов циркониевого сплава Э110 (Zr–1%Nb) с покрытием на основе TiN, полученных методом КДО с различными потенциалами смещения.

В качестве объекта исследования были выбраны шлифованные образцы циркониевого сплава Э110 20×20×1 мм. Средняя шероховатость после пробоподготовки образцов составила R_a=0,05 мкм. Покрытия

TiN наносились методом КДО на установке «Радуга спектр» кафедры общей физики Томского политехнического университета. Предельное остаточное давление в камере составляло 2,5•10-3 Па. Для реализации метода КДО в установке используется вакуумно-дуговой испаритель с плазменным фильтром. В качестве катода использовался титан марки ТПЧ (99,99 %). Частота следования импульсов при подаче смещения на подложку 100 кГц. Насыщение образцов водородом проводилось из газовой среды при температуре 350 °С и давлении 2 атм с использованием автоматизированного комплекса Gas Reaction Controller. Анализ распределения элементов по толщине покрытия проводился методом оптической эмиссионной спектрометрии плазмы тлеющего разряда (GDOES) на установке GD-Profiler 2 фирмы Horiba. Рентгеноструктурный анализ был проведен на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (CuKα).

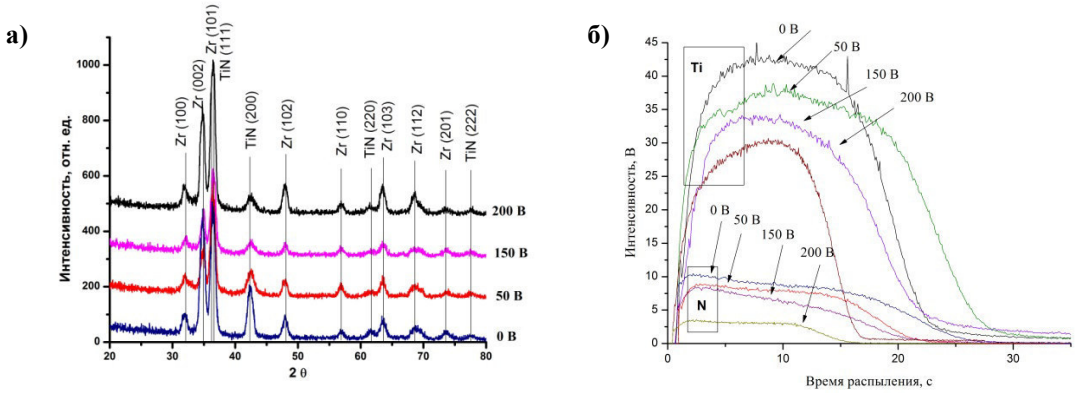


Рис. 1. а – Рентгеновские дифрактограммы покрытия TiN на подложке из циркониевого сплава Zr–1%Nb при различных потенциалах смещения, б – профили распределения элементов в покрытиях

Таблица 1

Результаты рентгеноструктурного анализа

Образец	Фаза	Содержание фаз, об.%	Параметры решетки, нм
Zr/TiN 0 В	TiN	28,9	a=0,425
	Zr	71,1	a=0,323; c=0,514
Zr/TiN 50 В	TiN	49,4	a=0,424
	Zr	50,6	a=0,323; c=0,514
Zr/TiN 150 В	TiN	39,9	a=0,424
	Zr	60,1	a=0,324; c=0,515
Zr/TiN 200 В	TiN	37,7	a=0,424
	Zr	62,3	a=0,324; c=0,515

Результаты рентгеноструктурного анализа образцов циркониевого сплава с покрытием TiN представлены на рисунке 1а. Анализ рентгенограмм показал наличие фазы TiN (ГЦК) и Zr (ГПУ). В случае отсутствия потенциала смещения присутствуют рефлексы в направлении плоскости (200), (220) и (222), интенсивность которых снижается при увеличении потенциала смещения. Изменение интенсивностей рефлексов в направлениях плоскостей (111) и (200) свидетельствуют о переориентации кристаллитов покрытия в направлении плоскости (111), при этом структура становится наиболее плотно упакованной и требует больше энергии для формирования, что обеспечивается подачей отрицательного смещения. В таблице 1 представлены значения содержания обнаруженных фаз в объемных процентах, а также параметры решеток. Параметр решетки для TiN соответствует стехиометрическому TiN (0,4244 нм

[4]). Как видно из таблицы, с подачей потенциала смещения параметры решетки для покрытия изменяются незначительно. Содержание фазы TiN увеличивается при подаче потенциала смещения 50 В с 28,9 об.% (без смещения) до 49,4 об.%. Однако при дальнейшем увеличении потенциала смещения до 150 и 200 В содержание данной фазы уменьшается (таблица 1), что связано с уменьшением толщины покрытия анализируемого слоя.

На рисунке 1б представлены профили распределения элементов в покрытиях на основе TiN. При увеличении потенциала до 50 В толщина слоя TiN увеличивается, поскольку происходит смещение ионного облака ближе к подложке, т.е. увеличивается количество ионов достигших циркониевого сплава. Увеличение потенциала смещения до 150 В и выше приводит к уменьшению толщины покрытия, что объясняется интенсивным процессом распыления покрытия высокоэнергетичными ионами, ускоряемыми за счет отрицательного смещения.

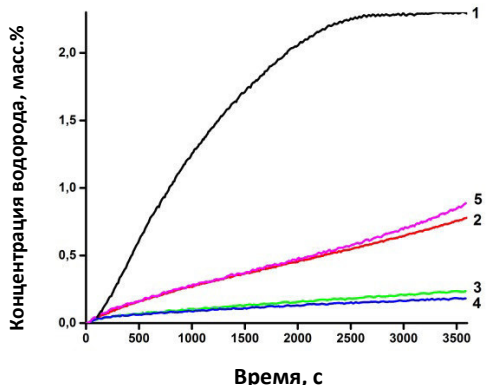


Рис. 2. Графики сорбции водорода: 1 –без покрытия, 2 – 0 В, 3 – 50 В, 4 – 150 В, 5 – 200 В

На рисунке 2 представлены графики сорбции водорода. Как видно из графика, покрытие на основе TiN уменьшает концентрацию поглощенного водорода более чем в 2 раза в сравнении с исходным образцом. При этом увеличение потенциала смещения до 50, а затем до 150 В также приводит к уменьшению концентрации поглощенного водорода до 0,3 масс.%. Однако повышение потенциала смещения до 200 В приводит к повышению скорости сорбции водорода и ухудшению защитных свойств покрытия (рисунок 2).

Таким образом, по результатам исследований структуры и элементного анализа покрытий на основе TiN, нанесенных методом КДО с различными потенциалами смещения, видно, что увеличение потенциала приводит к уменьшению толщины покрытий, а также к уменьшению соотношения Ti/N. Водородостойкость TiN возрастает с увеличением потенциала смещения до 150 В, однако с его увеличением до 200 В защитные свойства покрытия снижаются.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Madina V., Azkarate I. Compatibility of materials with hydrogen. Particular case: Hydrogen embrittlement of titanium alloys. International journal of hydrogen energy. Vol. 34.14 (2009). P. 5976-5980.
2. Kashkarov E.B., Nikitenkov N.N., Tyurin Yu.I., Syrtanov M.S., Zhang Le. The formation of stable hydrogen impermeable TiN-based coatings on zirconium alloy Zr1% Nb. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. Vol. 81. 1 (2015). P. 012017.
3. Андреев А.А., Саблев Л.П., Шулаев В.М., Григорьев С.Н. Вакуумно-дуговые устройства и покрытия. – Харьков: ННЦ «ХФТИ», 2005. – 236 с.
4. Grimberg I. et al. Multicomponent Ti–Zr–N and Ti–Nb–N coatings deposited by vacuum arc. Surface and Coatings Technology. Vol. 108 (1998). P. 154-159.

РАСЧЕТ ВРЕМЕНИ ДИФФУЗИИ ВОДОРОДА В ЦИРКОНИЕВОМ СПЛАВЕ ПОСЛЕ НАВОДОРОЖИВАНИЯ ДЛЯ ДОСТИЖЕНИЯ РАВНОМЕРНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ

Т.С. Прямушко, А.А. Михайлов
Научный руководитель: ассистент каф. ОФ ФТИ, к.т.н. Р.С. Лаптев
Томский политехнический университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: tatyana.pryamushko@mail.ru

CALCULATION OF HYDROGEN DIFFUSION TIME IN ZIRCONIUM ALLOY AFTER HYDROGENATION TO ACHIEVE UNIFORM CONCENTRATION

T.S. Priamushko, A.A. Mikhaylov
Scientific Supervisor: assistant of General Physics Department, Dr. R.S. Laptev
Tomsk Polytechnic University, 634050, Russia, Tomsk, Lenin av., 30
E-mail: tatyana.pryamushko@mail.ru

Abstract. *This study reports is about the time calculation of the hydrogen diffusion in zirconium samples after hydrogenation to achieve uniform hydrogen concentration from the surface to the depth. As a result of this work selection of parameters of the extract in an inert gas atmosphere after hydrogen saturation was carried out - Te = 650 ° C and Pe = 1 atm. The hydrogen redistribution time over the sample volume to achieve uniform concentration distribution was calculated and t = 152 minutes.*

Качественный и количественный анализ водорода в циркониевых сплавах, используемых в качестве конструкционных материалов в ядерной энергетике, является важной и довольно сложной задачей, так как большинство современных аналитических методик нечувствительны к водороду. В связи с этим широкое применение нашла спектрометрия плазмы тлеющего разряда [1]. Преимущества данного метода заключаются в высокой скорости сканирования материала и высокой аналитической точности анализа. Однако проведение количественного анализа водорода в циркониевых сплавах невозможно на данном этапе, поскольку данный прибор требует калибровки. Существует необходимость в создании стандартных образцов по водороду, которые удовлетворяли бы требованиям по геометрической форме, размерам, концентрациям и распределению элементов по всему объему образцов. Проникновение водорода в металл характеризуется его неравномерным распределением от поверхности к объему [2], что является недопустимым при производстве стандартов. В связи с этим, для перераспределения водорода по объему материала после наводороживания циркония необходимо выдерживать материал в атмосфере инертного газа при высоких давлении и температуре. Целью настоящей работы являлся подбор параметров выдержки образцов циркониевого сплава Э110 в атмосфере инертного газа после насыщения водородом, а также расчет времени перераспределения водорода по объему материала для достижения равномерного распределения концентрации.

Для устранения дефектов из структуры циркония перед насыщением производится отжиг при температуре То=580 °С в течение 180 мин. Затем производится насыщение из газовой среды при температуре Тн=550 °С и давлении Рн=0,5-1 атм, время насыщения зависит от концентрации, до которой

необходимо проводить наводороживание. Исходя из проведенных ранее исследований по установлению коэффициентов диффузии при высоких температурах [3], в качестве параметров выдерживания циркония в среде инертного газа была выбрана температура Тв=500 °С и давление Рв=1 атм. Поскольку в процессе выдерживания источника водорода нет, данная задача заключается в решении 2-го уравнения Фика (1) [4], которое является дифференциальным уравнением параболического типа.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \qquad t \geq 0, \qquad -\infty < x < \infty \tag{1}$$

где C – концентрация водорода (H), D – коэффициент диффузии H в цирконии (Zr), t – время, x – толщина слоя. Поскольку выдерживание будет производиться непосредственно после насыщения, то допустимо сделать предположение, что коэффициент диффузии D не зависит от концентрации водорода. Воспользуемся подстановкой Больцмана

$$\lambda(\mathrm{C}) = \frac{x}{\sqrt{t}}. \tag{2}$$

Получим новое уравнение

$$\frac{dC}{d\lambda}\lambda = -2D\frac{d^2C}{d\lambda^2}. \tag{3}$$

После проведения математических операций, описанных в работе [4] решение сводится к интегралу

$$C = A'\int_0^{x/(2\sqrt{Dt})} e^{-\delta^2} d\delta + B, \tag{4}$$

где $\delta=\lambda/(2\sqrt{D})$. Таким образом, интеграл приводится к интегралу ошибок Гаусса, для которого не существует аналитического решения. Окончательное решение уравнения (4) можно получить при выполнении граничных условий:

$$t = 0\ \{c = c_1 \text{ для всех } x > 0\ .$$

В соответствии с этим окончательное решение сводится к функции

$$\frac{\mathrm{C}}{\mathrm{C_0}} = 1 - \Psi\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right). \tag{5}$$

где c – концентрация на глубине x, c_0 – концентрация при x=0, Ψ – функция ошибок Гаусса. При известной толщине образца, в котором будет протекать диффузионный процесс, можно определить соотношение c/c_0. Для этого были построены приблизительные графики распределения водорода по объему исследуемого образца, представленные на рисунке 1. Площадь под кривой должна быть равна концентрации водорода в образце, соответственно соотношение c/c_0 вычисляется исходя из значений C в точке x=0 (рисунок 1).

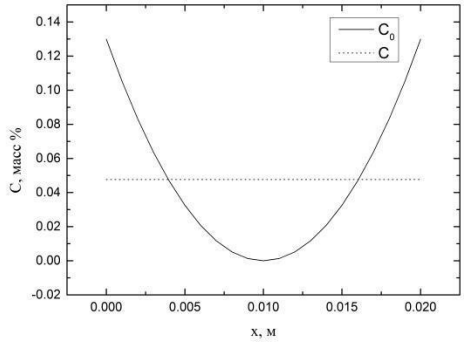


Рис. 1. Модель распределения водорода по объему образца: c_0 – непосредственно после насыщения, c – после перераспределения водорода по объему образца

Как видно из графика, максимальная концентрация c_0 в образце достигает приблизительно 0,13 масс.% и скапливается преимущественно в поверхностном слое, а перераспределенный водород имеет равномерную концентрацию приблизительно 0,05 масс.%. соответственно соотношение $c/c_0 \approx 0{,}4$. Для определения значения $X=x/(2\sqrt{Dt})$ воспользуемся графиком функции ошибок Гаусса (рисунок 2).

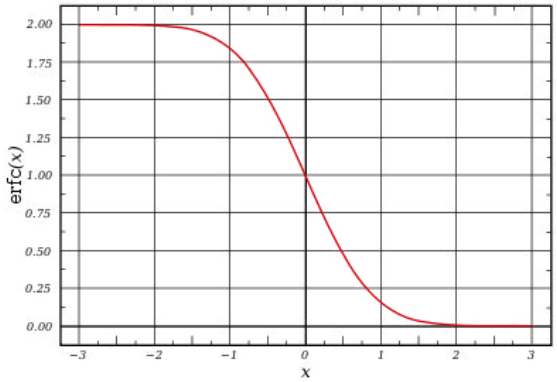


Рис. 2. Функция ошибок Гаусса

Как видно из графика, $X=0{,}6$. Так как процесс насыщения проводится с обеих сторон одновременно и в одинаковых условиях, то для удобства расчета за толщину насыщаемого объекта будем считать расстояние, равное половине истинной толщины образца. Таким образом, $x=0{,}1$ см. Коэффициент диффузии D для чистого циркония был рассчитан и определен экспериментальным путем в работе [5], и равен $D=6{,}79*10^{-6}$ см^2/с. Выражая t из выражения (5), получаем:

$$\sqrt{t} = \frac{x}{1{,}2*\sqrt{D}}. \qquad (6)$$

Подставляя полученные данные в выражение (6), получаем значение времени выдерживания образцов циркониевого сплава Э110 толщиной 2 мм в атмосфере инертного газа t=17 минут. Однако коэффициент диффузии приведен для чистого циркониевого сплава, поэтому для сплава Э110 (Zr–1%Nb) необходимо ввести поправочный коэффициент α=1,5. распределение концентрации водорода по объему циркониевого сплава становится равномерным за время t=25 минут.

Таким образом, в результате данной работы был проведен подбор параметров выдержки образцов циркониевого сплава Э110 в атмосфере инертного газа после насыщения водородом – Тв=500 °С и Рв=1 атм, а также расчет времени перераспределения водорода по объему образца для достижения равномерного распределения концентрации t=25 минут.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А.А. Пупышев. Тлеющий разряд по Гримму. Физические основы, исследование. Аналитика и контроль. Т. 11 (2007). С.74-130.
2. V.N. Kudiiarov, L.V. Gulidova, N.S. Pushilina, A.M. Lider Application of Automated Complex Gas Reaction Controller for Hydrogen Storage Materials Investigation. Advanced Materials Research. Vol. 740(2013). P. 690-693.
3. N.L. Peterson. Diffusion in refractory metals. – ADVANCED METALS RESEARCH CORP SOMERVILLE MA, 1960. – 164 p.
4. В. Зайт. Диффузия в металлах: Процессы обмена мест. – Изд-во иностр. лит., 1958. – 378 с.
5. J. J. Kearns. Diffusion coefficient of hydrogen in alpha zirconium, Zircaloy-2 and Zircaloy-4 – Journal of Nuclear Materials, 1972. – P. 330-338.

ОРИЕНТАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ОСЕВЫХ НАПРЯЖЕНИЙ И СВЕРХЭЛАСТИЧНОСТИ В МОНОКРИСТАЛЛАХ ФЕРРОМАГНИТНОГО СПЛАВА FeNiCoAlTa

К.А. Реунова, Ю.Н. Платонова

Научные руководители: гл.н.с., д.ф.-м.н., И.В. Киреева, профессор, д.ф.-м.н. Ю.И. Чумляков

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: reunova.ksenya@mail.ru

ORIENTATION DEPENDENCE OF CRITICAL STRESS AND SUPERELASTICITY IN SINGLE CRYSTALS OF FERROMAGNETIC FeNiCoAlTa ALLOY

К.А. Reynova, Yu.N. Platonova

Scientific Supervisors: Chief Scientist, Dr., I.V. Kireeva, professor, Dr. Yu.I. Chumlyakov

National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenina str., 36, 634050

E-mail: reunova.ksenya@mail.ru

Abstract. *The mechanical properties and superelastic behavior were studied on [001], [111] and [123] - single crystals of Fe-28%Ni-17%Co-11.5%Al-2.5%Ta (at. %) alloy. It is shown, that orientation of crystals influences on axial stress, temperature M_d and value of superelasticity.*

В неупорядоченных железосодержащих сплавах термоупругие мартенситные превращения (МП) развиваются за счет выделения наноразмерных атомноупорядоченных частиц γ'-фазы по типу $L1_2$ [1-3]. Такие частицы не испытывают МП, и их наличие приводит к изменению кинетики МП от нетермоупругой в однофазном состоянии к термоупругой при наличии частиц. В настоящее время такие сплавы привлекают большое внимание в качестве конструкционных материалов из-за низкой стоимости самого материала и его обработки по сравнению с NiTi, функциональных свойств – эффекта памяти формы (ЭПФ) и сверхэластичности (СЭ). В различных исследованиях показано, что такие материалы обладают большими обратимыми деформациями [1,2]. Известно, что величина обратимой деформации определяется величиной деформации решётки, которая зависит от ориентации кристалла, зерна относительно внешней приложенной нагрузки и от способа деформации – растяжения/сжатия [3]. Исследование влияния ориентации кристалла на деформацию превращения возможно только с использованием монокристаллов различной ориентации.

Поэтому цель настоящей работы заключается в изучении зависимости механических и функциональных свойств монокристаллов сплава Fe-28%Ni-17%Co-11.5%Al-2.5%Ta (ат. %) от ориентации кристалла при деформации растяжением. Для исследования были выбраны монокристаллы, ориентированные вдоль [001], $[\bar{1}11]$ и $[\bar{1}23]$ -направлений, которые имеют разные величины деформации решетки. Исследования температурной зависимости осевых напряжений и СЭ были проведены на кристаллах, состаренных при T=973 К в течение 30 минут, на испытательной машине Instron-5969.

На рис.1 представлены результаты исследования температурной зависимости осевых напряжений $\sigma_{0,1}(T)$ для [001], $[\bar{1}11]$ и $[\bar{1}23]$-монокристаллов в интервале температур T=77-523 К при деформации растяжением. На рис.2 – данные по исследованию сверхэластичного поведения при температуре $T = 77$ К. Механические и функциональные характеристики показаны в таблице 1. Из рис.1 видно, что температурная зависимость осевых напряжений для всех ориентаций имеет вид, характерный для сплавов, испытывающих МП под нагрузкой. На зависимости $\sigma_{0,1}(T)$ наблюдается две стадии. На первой стадии при 77 К < T < M_d (M_d – температура, при которой напряжения высокотемпературной фазы оказываются равными напряжениям, необходимым для образования мартенсита под нагрузкой) напряжения $\sigma_{0,1}$ с увеличением температуры испытания линейно растут, и их зависимость описывается соотношением Клапейрона-Клаузиуса:

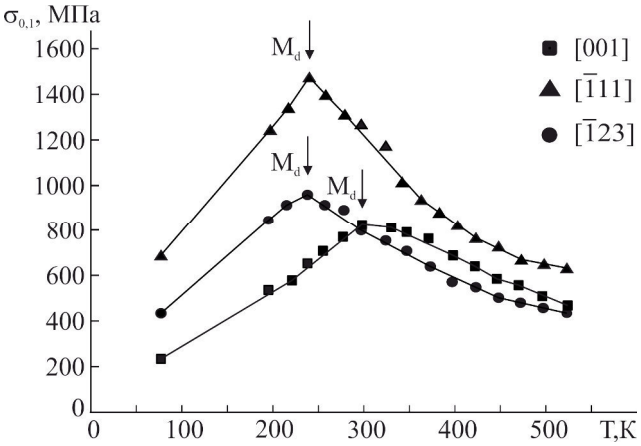


Рис.1. Температурная зависимость осевых напряжений $\sigma_{0,1}$ для [001], $[\bar{1}11]$ и $[\bar{1}23]$ монокристаллов сплава FeNiCoAlTa, состаренных при T=973 К в течение 30 минут, при деформации растяжением

$$\frac{d\sigma_{0,1}}{dT} = -\frac{\Delta H}{\varepsilon_0 T_0}, \qquad (1)$$

здесь ΔH – изменение энтальпии при γ–α' МП; ε_0 – деформация решетки, которая зависит от ориентации кристалла; T_0 – температура химического равновесия γ- и α'-фаз. Вторая стадия, выше M_d, связана с пластической деформацией высокотемпературной фазы.

Таблица 1

Функциональные и механические свойства монокристаллов сплава FeNiCoAlTa, состаренных при T=973 К в течение 30 минут, при деформации растяжением

Ориентация	$T(M_d)$, К	$\sigma_{0,1}(M_d)$, МПа	$\alpha=d\sigma_{0,1}/dT$, МПа/К	ε_0, % [3]	$\varepsilon_{сэ}$, %
[001]	298	825	2.7	8.7	9.2
$[\bar{1}11]$	240	1475	4.8	2.1	1.7
$[\bar{1}23]$	238	960	3.3	5	0.8

Анализ данных, представленных на рис.1 и в Таблице 1, показывает, что температура M_d, уровень осевых напряжений $\sigma_{0,1}(M_d)$, а также величина $\alpha = d\sigma_{0,1}/dT$ зависят от ориентации кристалла. Максимальная температура $M_d = 298$ К имеет место в кристаллах, ориентированных вдоль [001]-направления. Для кристаллов $[\bar{1}11]$ и $[\bar{1}23]$-ориентаций M_d оказывается близкой. Максимальное значение осевых напряжений $\sigma_{0,1}(M_d) = 1475$ МПа наблюдается в $[\bar{1}11]$- кристаллах. Минимальное – в кристаллах, ориентированных вдоль [001]-направления, $\sigma_{0,1}(M_d) = 825$ МПа. Значение $\sigma_{0,1}(T)$ и величина α зависят от ориентации кристалла. Эта зависимость находится в полном соответствии с соотношением Клапейрона-Клаузиуса (1): меньшему теоретическому значению величины деформации решётки $\varepsilon_0 = 2.1$ % в $[\bar{1}11]$- кристаллах соответствует большая экспериментальная величина $\alpha = 4.8$ МПа/К. И наоборот, большему значению $\varepsilon_0 = 8.7$ % в [001]- кристаллах соответствует меньшее значение

α = 2.7 МПа/К. Кривая $\sigma_{0,1}(T)$ для $[\bar{1}23]$-кристаллов занимает промежуточное положение между $[\bar{1}11]$ и [001]-кристаллами.

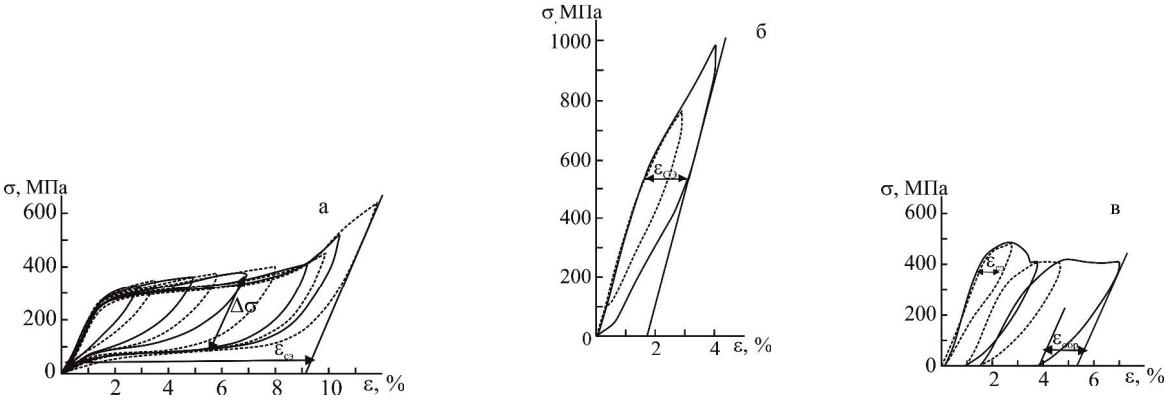


Рис.2. Исследование величины сверхэластичности при T = 77 К для монокристаллов сплава FeNiCoAlTa, состаренных при T=973 К в течение 30 минут, при деформации растяжением: а) ориентация [001], б) ориентация $[\bar{1}11]$, в) ориентация $[\bar{1}23]$

Вышеописанное поведение наблюдается как в сплавах, испытывающих термоупругое МП, так и в сплавах, испытывающих нетермоупругое МП. При исследовании сверхэластичного поведения монокристаллов сплава FeNiCoAlTa, состаренных при T = 973 К в течение 30 минут, было установлено, что γ–α' МП является термоупругим. В этих кристаллах наблюдается СЭ, величина и температурный интервал которой зависят от ориентации монокристалла. Максимальная величина СЭ $\varepsilon_{сэ}$ = 9.2% обнаружена в [001]- кристаллах, которая превышает теоретическую величину деформации решетки ε_0 = 8.7% для данной ориентации при растяжении (Таблица 1). В $[\bar{1}11]$- кристаллах величина СЭ $\varepsilon_{сэ}$ = 1.7% и оказывается близкой к теоретической величине деформации решетки для данной ориентации ε_0 = 2.1%. В $[\bar{1}23]$ - кристаллах, величина СЭ в первом цикле равна $\varepsilon_{сэ}$ = 0.8%. При увеличении заданной деформации в цикле больше 2 % совершенной петли СЭ не наблюдается, что связано с большой величиной механического гистерезиса $\Delta\sigma$. Таким образом, экспериментально установлено, что в монокристаллах сплава Fe-28%Ni-17%Co-11.5%Al-2.5%Ta (ат. %) при деформации растяжением уровень осевых напряжений, величина $\alpha = d\sigma_{0,1}/dT$ и величина СЭ, зависят от ориентации кристалла. Максимальная величина СЭ в 9.2% наблюдается в монокристаллах [001]-ориентации.

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-29-00012).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кокорин В.В. Мартенситные превращения в неоднородных твердых растворах. – Киев: Наука думка, 1987. – 168 с.
2. Чумляков Ю.И., Киреева И.В. и др. Эффект памяти формы и сверхэластичность в [001] монокристаллах сплава FeNiCoAlTa с γ–α'-термоупругими мартенситными превращениями // Известия вузов. Физика. – 2013. – Т. 56. – № 8. – с. 66–74.
3. Tanaka Y., Himuro Y. et al. Ferrous polycrystalline shape-memory alloy showing huge superelasticity // Science. – 2010. – V. 327. – Is. 3. – pp 1488-1490.

ОСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ С ПОМОЩЬЮ МАГНЕТРОННОЙ РАСПЫЛИТЕЛЬНОЙ СИСТЕМЫ С ЖИДКОФАЗНОЙ МИШЕНЬЮ

Д.С. Рогожников, А.В. Юрьева, А.С. Шабунин
Научный руководитель: ассистент кафедры ЭФ ТПУ, А.В. Юрьева
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: dsr3@tpu.ru

THE METALL FILMS DEPOSITION BY USING OF THE MAGNETRON SPUTTERIHG SYSTEM WITH THE LIQUID-PHASE TARGET

D.S. Rogozhnikov, A.V. Yuryeva, A.S. Shabunin
Scientific Supervisor: assistant of Experimental Physics department A.V. Yuryeva
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: dsr3@tpu.ru

Abstract. *The paper presents a review of original investigations on magnetron sputtering systems with liquid phase target. The basic feature of such technique is a generation of liquid phase in solid state target. It provides to form a magnetron discharge on target vapor. For this reason, magnetron sputtering systems with liquid target is used to deposition of thick metal films (10…100 μm) with high deposition rate (10…100 nm per second). Generally, it makes to increase of coatings quality, functional properties.*

Введение. На сегодняшний день применение тонкоплёночных покрытий широко распространено в электронике, схемотехнике, микропроцессорной технике, медицине, оптике, приборостроении. Поскольку тонкие пленки, воздействуя на поверхность твёрдого тела, могут придавать ей различные свойства [1], такие покрытия широко применяются в качестве упрочняющих, светоотражающих, проводящих и диэлектрических пленок.

Магнетронное распыление стало наиболее распространённой технологией для нанесения тонких пленок в различных отраслях промышленности, требующих покрытия высокого качества для создания новой или улучшения уже существующей продукции [2]. Недостатком этого метода является низкая скорость осаждения – несколько нанометров в секунду, а так же небольшой процент использования мишени.

Одним из перспективных путей повышения производительности осаждения покрытий является использование МРС с жидкофазными мишенями (ЖМРС). Их конструкция не предполагает охлаждения мишени, в результате чего достигается существенное увеличение скорости осаждения (до сотен нанометров в секунду). Такое существенное увеличение скорости роста покрытия происходит благодаря тому, что поток осаждаемого вещества формируется не только за счет распыленных частиц, но также и в результате испарения, поскольку мишень подвергается интенсивному разогреву [3].

МРС с жидкой мишенью. Схема конструкции МРС, предполагающей её интенсивный разогрев, представлена на рис. 1. В отличие от классических систем здесь мишень расположена в тигле 3. Обычно тигель изготавливают в виде плоского диска или кольца. С помощью специальных керамических вставок

4 он теплоизолируется от охлаждаемой магнитной системы 5. Это позволяет разогревать мишень до температуры, достаточной для испарения вещества.

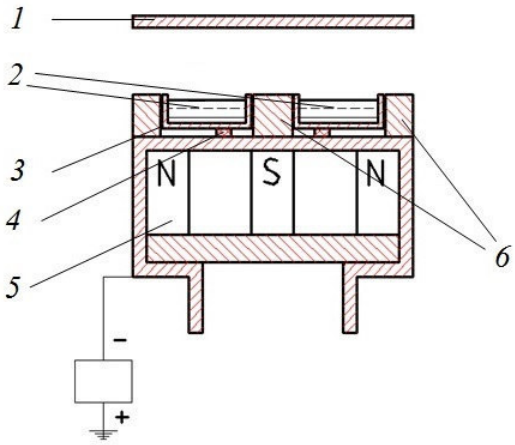


Рис. 1. Конструкции МРС с жидкофазной мишенью: 1 – подложка, 2 – кольцевая мишень, 3 – тигель, 4 – керамические изоляторы, 5 – магнитная система, 6 – полюсные наконечники [3]

В расплавленном состоянии к мишени можно подводить большие мощности, увеличивая тем самым скорость генерации вещества и повышая температуру расплава до такого значения, при котором наряду с распылением начинается интенсивный процесс испарения. В связи с изложенным представляется целесообразным применять тепловую энергию на генерацию вещества путем его испарения и таким образом объединить процесс распыления и испарения в единый распылительно–испарительный процесс [4]. Когда давление пара распыляемого металла возрастает настолько, что процесс ионизации паров станет достаточно интенсивным, чтобы поддерживать горение разряда, можно прекратить напуск аргона, что существенно снизит загрязнение пленки активными газами, содержащимися в аргоне. Такой режим работы ЖМРС называется режимом самораспыления.

В качестве материала тигля используются тугоплавкие вещества, например углерод и молибден. Материал тигля оказывает существенное влияние, как на скорость распыления, так и на свойства получаемых покрытий [5].

В данной работе представлены результаты экспериментов по исследованию параметров влияющих на скорость осаждения медных покрытий, а так же их свойств, полученных при помощи ЖМРС.

Материал и методика исследований. Осаждение медных покрытий осуществлялось на установке КВО с использованием ЖМРС (площадь медной мишени – 62 см^2). Источник питания работал в режиме ограничения по мощности. Расстояние между плоскостью мишени и подложкой составляло 14 см. В качестве подложки использовалось стекло. Распыление меди проводилось как с аргоном, так и без него (в режиме самораспыления).

Результаты и обсуждения. Зависимости скоростей осаждения меди (v_o) от мощности, в режиме работы с аргоном и в режиме самораспыления при использовании углеродного и молибденового тиглей, представлены на рис. 2. При работе с аргоном давление составляло 0,18 Па, без аргона давление – 0,01 Па. Для сравнения также были определены скорости напыления для твёрдой мишени (до момента плавления).

Исходя из графика видно, что наименьшую скорость осаждения имеют покрытия, полученные из МРС с твёрдой мишенью (кривая 1). Скорость осаждения с помощью ЖМРС в режиме с Ar и при использовании углеродного тигля в два раза больше, чем у МРС с твёрдой мишенью (кривые 2 и 1 соответственно). При использовании молибденового тигля в режимах с аргоном и самораспылении, скорость осаждения выше более чем в 20 раз (кривые 3 и 4) и с ростом мощности значительно увеличивается.

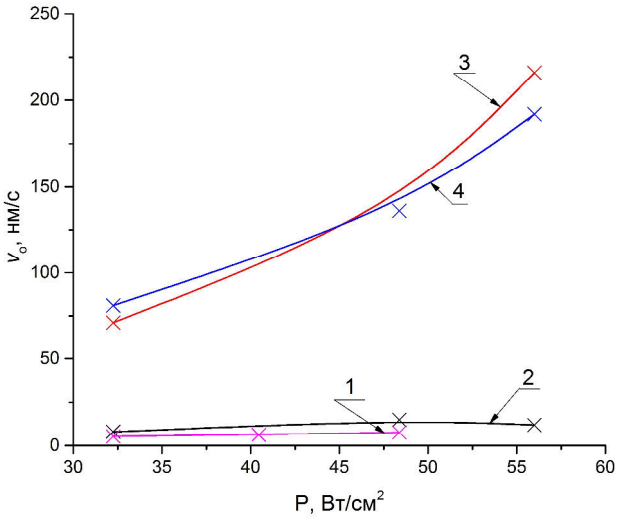


Рис. 2. Зависимости скоростей осаждения меди от мощности при: 1 – осаждении из твердой мишени, 2 – углеродном тигле с Ar (0,18 Па), 3 – молибденовом тигле с Ar (0,18 Па), 4 – молибденовом тигле без Ar (0,01 Па)

При рассмотрении осаждения из молибденового тигля видно, что наличие либо отсутствие Ar существенно не влияет на скорость осаждения.

Шероховатость образцов, полученных из углеродного тигля в режиме с Ar, составляла 24-33 нм, а в режиме самораспыления, шероховатость составляла 27-31 нм. Образцы, полученные при использовании молибденового тигля в режиме с Ar, имеют шероховатость 18 нм, а без аргона 11-17 нм, В обоих случаях поверхность стала значительно глаже, чем поверхность стеклянной подложки (шероховатость 247 нм). Плёнки, осаждённые с использованием молибденового тигля в два раза глаже, чем плёнки при использовании углеродного тигля.

При проверке на адгезию выяснилось, что у образцов, полученных при использовании молибденового тигля, отрыва нет при нагрузке на индентор 10 Н. У образцов, полученных при использовании углеродного тигля, в режиме с Ar отрыв наблюдается при 3-7 Н, а в режиме самораспыления при 5-7,5 Н.

Заключение. В результате проведённых исследований установлено, что скорости осаждения медных плёнок у ЖМРС при использовании углеродного тигля в 2 раза больше чем у МРС с твёрдой мишенью, а при использовании молибденового тигля, скорость у ЖМРС больше более чем в 20 раз. Плёнки, полученные при использовании молибденового тигля, хорошо сглаживают подложку из стекла, независимо от режима осаждения. Плёнки, полученные при использовании углеродного тигля, хорошо сглаживают подложку, но в режиме с аргоном поверхность более шероховатая (за счёт маленькой скорости осаждения), чем в режиме самораспыления. В режиме самораспыления из молибденового тигля покрытия имеют лучше свойства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кривобоков В.П., Сочугов Н.С., Соловьев А.А. Плазменные покрытия (методы и оборудование): Учебное пособие – Томск: Изд-во ТПУ, 2008. – 104 с.
2. Braüer G., Szyszka B., Vergöhl M., Bandorf R. (2010) Magnetron Sputtering – Milestones of 30 Years [Electronic version]. Vacuum, no. 84, pp. 1354–1359.
3. Юрьева А.В., Степанова О.М., Блейхер Г.А., Юрьев Ю.Н. // Изв. ВУЗов. Физика.–2014.–№3/3.–С. 283-287.
4. Применение низкотемпературной плазмы для нанесения тонких пленок / Б. С. Данилин. – М.: Энергоатомиздат, 1989. – 328 с.
5. Блейхер Г.А., Кривобоков В.П., Юрьева А.В. // Изв. ВУЗов. Физика. – 2015 – Т. 58. – №. 4. – С. 3–8.

ПОВЫШЕНИЕ ЭРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА ПРИ МАГНЕТРОННОМ НАНЕСЕНИИ НАНОСТРУКТУРНОЙ ПЛЕНКИ $Al_{0,75}Si_{0,25}N$

Е.В. Рыбалко[1], И.А. Божко[1,2], А.В. Иванова[2]

Научный руководитель: профессор, д.т.н. В.П. Сергеев[1,2]

[1]Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,

Россия, г.Томск, Академический 2/4, 634055

[2]Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: evgeniaribka@yandex.com

IMPROVING EROSION RESISTANCE QUARTZ GLASS AT MAGNETRON SPUTTERING OF NANOSTRUCTURED FILM $Al_{0.75}Si_{0.25}N$

E.V. Rybalko[1], I.A. Bozhko[1,2], A.V. Ivanova[2]

Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.P. Sergeev[1,2]

[1]Institute of Strength Physics and Materials Science, SB RAS, Russia, Tomsk, av. Academicheskii, 2/4, 634055

[2]Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenina ave., 30, 634050

E-mail: evgeniaribka@yandex.com

Abstract. *The coatings on the basis of Al-Si-N system with different thickness were prepared by impulse magnetron sputtering method. The microhardness, the elastic modulus and the coefficient of elastic recovery were determined by nanoindentation method. Also experiment on high-speed interaction was conducted.*

Наиболее уязвимыми элементами космических аппаратов (КА) в процессе эксплуатации являются оптические элементы, в частности иллюминаторы. Значительно повысить эрозионную стойкость стекол иллюминаторов возможно путем нанесения на них покрытия. Интересной и перспективной, с этой точки зрения, является система AlN/Si_3N_4 потому, что она может быть использована для создания прозрачных, высокотвердых и высокоупругих покрытий [1].

Целью данной работы является исследование влияния процесса магнетронного нанесения прозрачной в области видимого света нанокристаллической пленки $Al_{0,75}Si_{0,25}N$ на эрозионную стойкость поверхностного слоя кварцевого стекла при бомбардировке микрочастицами железа, движущимися со скоростями 5-8 км/сек.

Покрытия наносили на подложки из кварцевого стекла методом импульсного магнетронного распыления на вакуумной установке УВН-05МД «КВАНТ» [2] с использованием мозаичной мишени на основе алюминия с кремниевыми вставками. Чтобы получить покрытия с толщиной от 0,6 до 6 мкм, изменяли их время напыления. Микротвердость измеряли с помощью нанотвердомера NanoHardnessTester при нагрузке на индентор 20мН.

За критерий эрозионной стойкости образцов при бомбардировке поверхности потоком высокоскоростных микрочастиц была принята поверхностная плотность образующихся кратеров. Бомбардировку образцов микрочастицами со скоростями 5-8 км/сек проводили с помощью легкогазовой

пушки МПХ23/8 (НИИ ПММ ТГУ), состоящей из устройства для разгона поршня, ствола пушки, вакуумируемой камеры, в которой находился предметный стол. В центральной области стола-держателя стекол имеется отверстие ∅50 мм для пропуска более крупных осколков диафрагмы. Экспериментальные образцы диаметром 15 мм закрепляются равномерно вдоль длины окружности диаметром 115 мм, определяемым наиболее вероятным углом разлета высокоскоростных твердых частиц. В оснастку устанавливается одновременно 8 образцов, 4 – с покрытием и 4 – без покрытия, при этом образцы чередуются (рис.1). Результаты измерения кратеров по 4-м образцам стекол с покрытием обрабатывались одним массивом, так же как и по 4-м образцам без покрытия. Бомбардировка выполнялась микрочастицами порошка отклассифицированного железа с размером 56,3±8,2 мкм (рис.2).

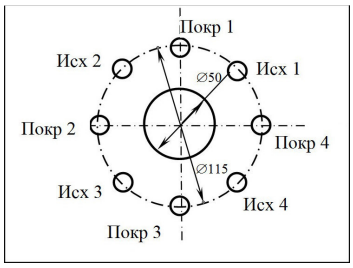


Рис. 1. Схема расположения экспериментальных образцов на предметном столе-держателе

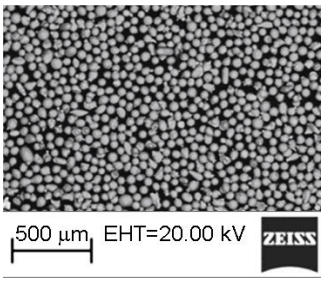
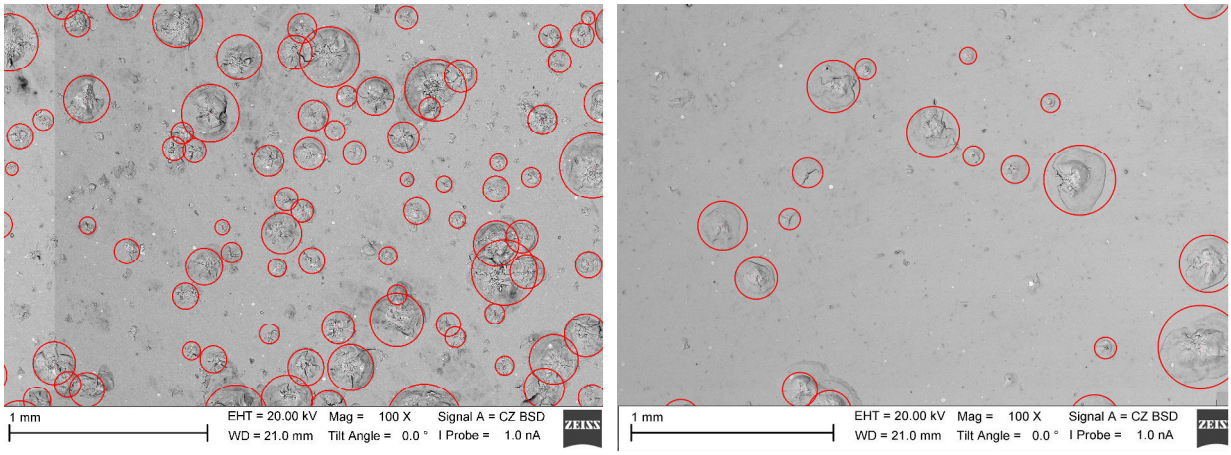


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение микрочастиц порошка железа

С помощью полученных методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) изображений (рис.3) исследованы кратеры, возникшие на поверхности образцов в результате бомбардировки, и рассчитана их поверхностная плотность ρ.



а б

Рис. 3. Изображения поверхности образцов из стекла КВ без покрытия (а) и с покрытием (б) после бомбардировки потоком твердых микрочастиц железа при одинаковых условиях. Окружностями обведены образовавшиеся на поверхности кратеры

Установлено, что на стеклах с покрытием ρ при одних и тех же условиях испытания существенно ниже, чем на стеклах без покрытия, причем с увеличением толщины наноструктурной пленки h значение соотношения плотностей ρ_0/ρ увеличивается пропорционально (рис.4).

В таблице 1 приведены экспериментально определенные значения механических свойств образцов. Видно, что микротвердость стеклянных образцов с покрытием $Al_{0,75}Si_{0,25}N$ в ~2,7 раз превышает

микротвердость исходных стекол; у них наблюдаются более высокие значения также приведенного модуля упругости в ~2,6 раза и коэффициента упругого восстановления поверхностного слоя на ~10%.

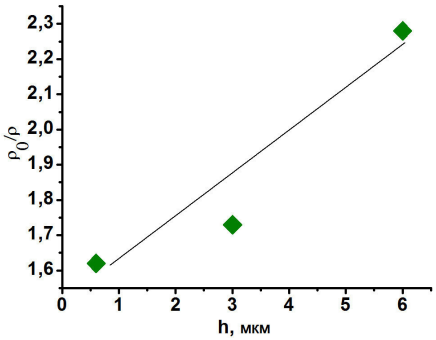


Рис. 4.График зависимости соотношения ρ_0/ρ от толщины покрытий

В [3] нами было показано, что пленки $Al_{0,75}Si_{0,25}N$ имеют нанокристаллическую структуру. По-видимому, ее наличие объясняет высокий комплекс механических свойств этих покрытий и, соответственно, их высокие релаксационные свойства при рассеянии энергии высокоскоростных микрочастиц.

Таблица 1

Средние значения микротвердости H_m, *модуля упругости* E^* *и коэффициента упругого восстановления* k_y *образцов стекла марки КВ в исходном состоянии (1) и с покрытием* $Al_{0,75}Si_{0,25}N$ *(2)*

Образцы	H_m, ГПа	E^*, ГПа	k_y
1	9,93±0,11	72,20±0,32	0,71
2	27,33 ± 0,74	189,61±1,97	0,78

Таким образом, исследование влияния процесса магнетронного нанесения покрытий на основе системы Al-Si-N на эрозионную стойкость кварцевого стекла показало, что нанесение покрытий $Al_{0,75}Si_{0,25}N$ уменьшает поверхностную плотность образующихся кратеров, что можно связать с повышением механических свойств поверхностного слоя кварцевого стекла.

Работа выполнена в рамках основной научной программы исследований академии наук за 2013-2020 гг., при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект №13-08-00616, и в рамках государственного задания Минобрнауки России №3.295.2014/к..

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu H., Tang W., Hui D., Hei L., Lu F.. Characterization of (Al,Si)N films deposited by balanced magnetron sputtering // Thin Solid Films. – 2009. – V.517. – P.5988-5993
2. 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.
3. Bozhko I. A. et al. Investigation of the structural-phase state and the impact-protective properties of optically transparent Si-Al-N coatings //Advanced Materials with Hierarchical Structure for New Technologies and Reliable Structures. – AIP Publishing, 2015. – Т. 1683. – С. 020028.

СТРУКТУРА, ФОРМИРУЮЩАЯСЯ ПРИ ОБРАБОТКЕ ПОВЕРХНОСТИ ЗАЭВТЕКТИЧЕСКОГО СИЛУМИНА(Al-(20-22)% Si) ВЫСОКОИНТЕНСИВНЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ

М.Е Рыгина[1], Е.А. Петрикова[2], А.Д. Тересов[2]

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м. н. Ю.Ф. Иванов

[1]Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

[2]Институт сильноточной электроники СО РАН

Россия, г.Томск, пр. Академический, 2/3, 634055

E-mail: L-7755me@mail.ru

STUCTURE AND PROPERTIES OF HYPEREUTECTIC SILUMIN (Al-(20-22)% Si) AFTER HIGH-INTENSITY ELECTRON BEAM

M.E. Rygina[1], E.A. Petrikova[2], A.D. Teresov[2]

Scientific Supervisor: Prof., Dr. Yu.F. Ivanov

[1]Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

[2]Institute of High Current Electronics SB RAS, Russia, Tomsk, Academic str., 2/3, 634055

E-mail: L-7755me@mail.ru

***Abstract**. This work reflects the study of the composition, the structure and phase composition of the hypereutectic silumin Al-(20-22) wt.% Si, before and after treatment with high-intensity pulsed electron beam submillisecond exposure duration (set SOLO, Institute of High Current Electronics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences). After treatment the microhardness of samples increased more than 2 times.*

Введение. Кремний является основным легирующим элементом алюминиевых сплавов, он придает высокую текучесть и низкую усадку, в результате у сплавов системы Al – Si хорошие литейные свойства и хорошая свариваемость. Кремний является одним из основных легирующих элементов в литейных алюминиевых сплавах. Силумины обычно содержат от 5 до 14% Si, т.е. на несколько процентов больше или меньше эвтектической концентрации. Твердость алюминия напрямую зависит от процентного содержания кремния в нем. Поэтому особый интерес представляют заэвтектические силумины.

Основная сфера применения Al-Si производство поршней. Но данные сплавы обладают нестабильной структурой, неравномерным распределением кремния в отливках. Это приводит к охрупчиванию материала и тем самым исключают возможность применения вне лабораторных условий.

Таким образом, было решено взять образцы силумина с содержанием кремния (20-22) вес. % и провести электронно-пучковую обработку, которая способствует формированию протяженного модифицированного поверхностного слоя с многократно измельченной структуры [1, 2].

Целью настоящей работы является анализ результатов, полученных при исследовании структуры и свойств поверхностного слоя силумина заэвтектического состава, подвергнутого облучению высокоинтенсивным импульсным электронным пучком субмиллисекундной длительности воздействия.

Материал и методика исследования. В качестве материала для исследования выбран силумин с разным процентным содержанием кремния 20-22 вес.%, полученный совместно в Физико-техническом институте Национальной академии наук Белоруссии и в Белорусском государственном университете. Модификацию поверхности образцов проводили высокоинтенсивным импульсным электронным пучком на установке «СОЛО» (Институт сильноточной электроники Сибирского отделения Российской академии наук) [3]. Режим облучения: плотность энергии пучка электронов 40 Дж/см^2, частота следования импульсов 0,3 с$^{-1}$, число импульсов облучения 20; длительность воздействия пучка электронов 200 мкс, энергия ускоренных электронов 18 кэВ. Облучение образцов литого силумина осуществляли, как показали выполненные ранее расчеты температурного поля [4-6], при условии плавления всех присутствующих в материале фаз.

Анализ дефектной структуры поверхности модифицирования и поперечных шлифов проводили методами оптической и сканирующей электронной микроскопии.

Результаты и их обсуждение. Исходное состояние образца можно охарактеризовать как неоднородное. Кремний залегает большими включениями. Характерное изображение приведено на рисунке 1а.

На рисунке 1б приведена характерное изображение структуры исходного образца силумина 20-22 вес.%, полученное с использованием сканирующей электронной микроскопии.

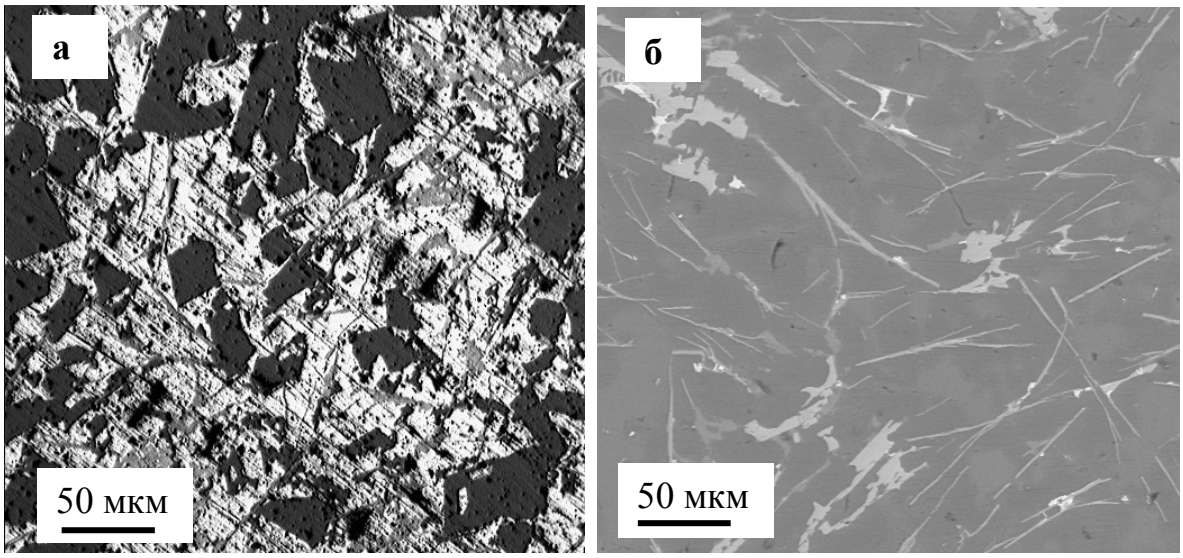


Рис. 1. Структура силумина в исходном состоянии; а – оптическая микроскопия; б – сканирующая электронная микроскопия

После облучения в указанном режиме структура образца стала более однородной (рис. 2а). Кремний равномерно распределился по поверхности образца, толщина модифицированного слоя составила 100-150 мкм (рис. 2б), что приводит к увеличению механических характеристик.

Испытание показали, что твердость образцов после облучения составила около 5900 МПа, что более чем в 2 раза выше, чем в исходном состоянии. Это дает возможность рекомендовать высокоинтенсивный импульсный электронный пучок в качестве инструмента улучшение структуры заэвтектических силуминов.

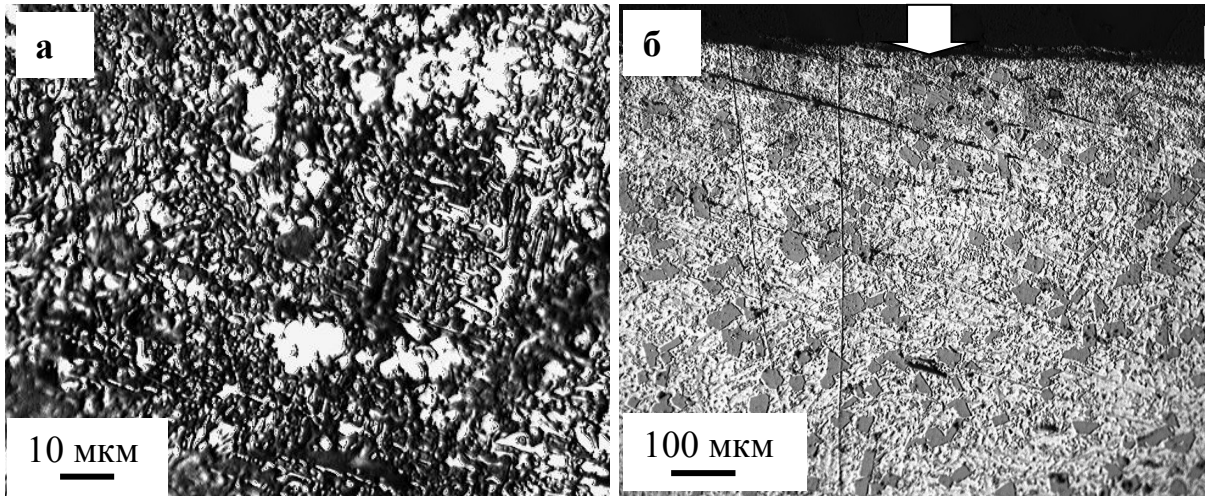


Рис. 2. Силумин, после воздействия импульсным пучком: а - поверхность образца, б - поперечный шлиф; стрелкой на (б) указана поверхность облучения

Заключение. В ходе проведения исследование было установлено, что при облучении образцов высокоинтенсивным импульсным электронным пучком на установке «СОЛО» (Институт сильноточной электроники Сибирского отделения Российской академии наук) при режиме облучения: плотность энергии пучка электронов 40 Дж/см^2, частота следования импульсов 0,3 с$^{-1}$, число импульсов облучения 20; длительность воздействия пучка электронов 200 мкс, энергия ускоренных электронов 18 кэВ, структура заэвтектического силумина становится равномерной. Это может косвенно свидетельствовать о наличии у материала высоких эксплуатационных характеристиках. В дальнейшем планируется провести испытания на износостойкость.

Работа выполнена за счет гранта РНФ (проект № 14-29-00091).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванов Ю.Ф., Петрикова Е.А., Тересов А.Д., Москвин П.В., Будовских Е.А., Коваль Н.Н., Бибик Н.В., Черенда Н.Н., Углов В.В. Наноструктурирование поверхности силумина эвтектоидного состава электронно-ионно-плазменными методами // Известия ВУЗов. Физика. – 2013. – Т. 56. – № 1-2. – С. 98-102.
2. Ласковнев А.П., Иванов Ю.Ф., Петрикова Е.А., Коваль Н.Н., Углов В.В., Черенда Н.Н., Бибик Н.В., Асташинский В.М. Модификация структуры и свойств эвтектического силумина электронно-ионно-плазменной обработкой. – Минск: Белорусская наука, 2013.- 287 с.
3. Коваль Н.Н., Иванов Ю.Ф. // Известия ВУЗов. Физика. 2008. №5. С. 60-70.
4. Ivanov Yu. F., Koval N. N., Vlasov V. I., Teresov A. D., Petrikova E. A., Shugurov V. V., Ivanova O. V., Ikonnikova I. A., Klopotov A. A. // High Temperature Material Processes. 2013. V. 17(4). P. 241–256.
5. Ivanov Yu F, Petrikova E A, Ivanova O V, Ikonnikova I A, Tereso A.D., Shugurov V V, Krysina O V. // Russian Physics Journal. 2015. V.58. Issue 3. P. 373-379.
6. Иванов Ю.Ф., Петрикова Е.А., Иванова О.В., Иконникова И.А., Ткаченко А.В. // Известия ВУЗов. Физика. 2015. Т.58/ №4. С. 46-51.

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ ВНЕДРЕНИЯ (B, H) НА ЗЕРНОГРАНИЧНУЮ КОГЕЗИЮ В ЖЕЛЕЗЕ С СИММЕТРИЧНОЙ ГРАНИЦЕЙ НАКЛОНА Σ5(310)

Т.И. Спиридонова[1], А.В. Бакулин[2,3], С.Е. Кулькова[2,3]

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. С.Е. Кулькова

[1] Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

[2] Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,

Россия, г.Томск, пр. Академический, 2/4, 634055

[3] Национальный исследовательский Томский государственный университет,

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

E-mail: tistpu@mail.ru

INFLUENCE OF INTERSTITIAL IMPURITIES (B, N) ON GRAIN BOUNDARY COHESION IN IRON WITH A SYMMETRIC GRAIN BOUNDARY Σ5(310)

T.I. Spiridonova[1], A.V. Bakulin[2,3], S.E. Kulkova[2,3]

Scientific Supervisor: Prof., Dr. S.E. Kulkova

[1] Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

[2] Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS,

Russia, Tomsk, Akademichesky str., 2/4, 634055

[3] Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: tistpu@mail.ru

***Abstract**. Influence of the hydrogen and boron segregation on the grain boundary cohesion in iron with a symmetric grain boundary Σ5(310) was investigated by the projector augmented-wave method within the density functional theory. The binding energies for H and B at the grain boundary and on the free surface were calculated. It was found that hydrogen prefers to be bonded on the Fe surface while the highest binding energy of boron was found at the grain boundary. It was shown that hydrogen leads to deteriorate cohesive properties of Fe whereas boron results to improvement grain boundary cohesion.*

Железо в сочетании с углеродом является одним из основных компонентов сталей и чугунов, применяется в качестве анода в железо-никелевых и железо-воздушных аккумуляторах, а также входит в состав многих других сплавов, применяемых в электротехнике для магнитопроводов трансформаторов и электродвигателей. Легкие примеси, такие как H, B и другие, могут проникают в материал из окружающей среды и существенно влиять на их эксплуатационные характеристики. Для понимания поведения различных примесей в материалах необходимо учитывать их реальную поликристаллическую структуру. Одним из важнейших элементов в таких материалах являются границы зерен (GB), объемная доля которых может быть достаточно велика. В поликристаллических материалах примеси могут накапливаться на границах зерен и приводить к разрушению материала. Зернограничная диффузия контролирует кинетику многих микроструктурных изменений, фазовых превращений и других

процессов [1]. Симметричные границы наклона интенсивно изучались в литературе, однако лишь в немногих работах электронные свойства подобных материалов изучаются при помощи методов теории функционала электронной плотности [2-5]. Еще меньшее число работ [3-6] посвящено изучению влияния сегрегации примесей на сорбционные и механические свойства материалов. Известно, сегрегированные примеси могут как уменьшать, так и повышать химическую связь на границах зерен. Целью данной работы являлось исследование влияния примесей внедрения (B, H) на зернограничную когезию в железе с симметричной границей наклона Σ5(310).

Атомная и электронная структура симметричных границ наклона Fe Σ5(310) и свободной поверхности (FS) Fe(310) использовался метод проекционных присоединенных волн (PAW) [7] в рамках программного кода VASP [8] с обобщенным градиентным приближением для обменно-корреляционного функционала (GGA-PBE) [9]. Расчетная ячейка содержала 40 атомов и две невзаимодействующие симметричные границы наклона Σ5(310). Поверхность Fe(310) моделировалась 10-слойными пленками, разделенными вакуумом. Энергия обрезания плоских волн составляла 350 эВ. Сходимость считалась достигнутой, если разница в полных энергиях между двумя итерациями не превышала 0,01 мэВ. Атомные позиции релаксировались до достижения сил на атомах ~0,01 эВ/Å. Интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось по сетке 4×9×2 для границ наклона и 4×9×1 для поверхности.

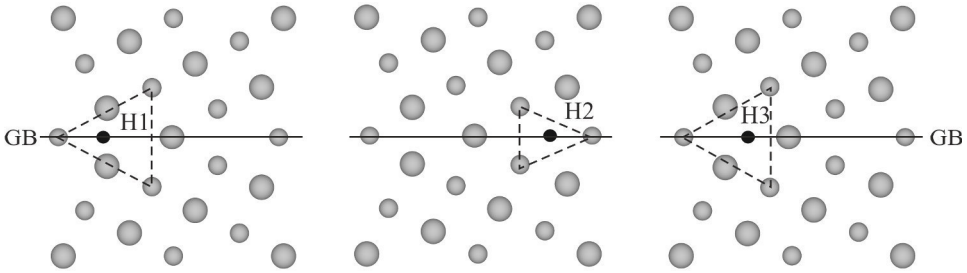


Рис. 1. Атомная структура Fe с симметричной границей наклона Σ5(310) с атомом примеси, показанным черным шариками. Примесный атом расположен в плоскости маленьких шариков

Сорбция водорода и бора рассматривалась в позициях, показанных на рис. 1. Рассчитанные значения энергии связи на границе наклона Fe Σ5(310) и на свободной поверхности Fe(310) приведены в таблице 1. Необходимо отметить, что бор из B1 позиции смещается B3 позицию, поэтому в случае бора рассматривалось только две позиции сорбции. Напомним, что большее значение энергии связи означает большую предпочтительность сорбции в данной позиции. Из таблицы 1 видно, что водород предпочитает адсорбироваться на свободной поверхности, тогда как для бора бóльшие энергии связи найдены на границы наклона. Это свидетельствует о том, что данные примеси будут оказывать противоположное влияние на зернограничную когезию. Отметим также, что большая разница в энергиях связи бора, по сравнению с водородом, указывает на более слабое влияние последнего.

Таблица 1

Энергии связи H и B на границе зерен ($E_{b(GB)}$) и свободной поверхности ($E_{b(FS)}$)

	H1	H2	H3	B2	B3
$E_{b(GB)}$, эВ	2,45	2,31	2,51	8,32	6,81
$E_{b(FS)}$, эВ	2,75	2,49	2,65	7,07	5,43

Было исследовано изменение работы Гриффитса, то есть энергии, которую необходимо затратить для разделения кристалла по границе зерен, в железе вследствие внедрения водорода и бора на границу

наклона. Для этого был вычислен ряд энергетических характеристик, таких как зернограничная E_{GB} и поверхностная E_{FS} энергии, а также их изменение при сорбции примесей (ΔE_{GB} и ΔE_{FS}). Полученные значения приведены в таблице 2. Видно, что при сорбции водорода во всех рассмотренных позициях работа Гриффитса уменьшается, при этом поверхностная энергию Fe изменяется сильнее, чем зернограничная. В целом отрицательное значение изменения работы Гриффитса указывает как на то, что H предпочитает сегрегировать на поверхность, так и на то, что в присутствии водорода прочность границы наклона Fe Σ5(310) уменьшается.

Таблица 2

Зернограничная E_{GB} и поверхностная E_{FS} энергии железа, работа Гриффитса E_{GW}, а также их изменения (ΔE_{GB}, ΔE_{FS}, ΔE_{GW}) вследствие сорбции водорода и бора. Все величины даны в Дж/м^2

	E_{GB}	ΔE_{GB}	E_{FS}	ΔE_{FS}	E_{GW}	ΔE_{GW}
H1	1,38	-0,24	4,88	-0,43	3,51	-0,19
H2		-0,14		-0,29		-0,15
H3		-0,24		-0,35		-0,11
B2		-1,44		-0,70		0,74
B3		-0,51		0,25		0,76

В случае бора работа Гриффитса увеличивается, причем в отличие от водорода, бор существеннее влияет на зернограничную энергию, чем на поверхностную. Положительное значение ΔE_{GW} свидетельствует о том, что бор предпочитает сегрегировать на границу наклона Σ5(310), а не на свободную поверхность. Кроме того, увеличение работы Гриффитса означает улучшение прочности границы наклона и менее интенсивное разрушение материала по границам зерен при нагрузках.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gupta D. Diffusion, Solute Segregations and Interfacial Energies in Some Material: An Overview // Interface Sci. – 2003. – Vol.11. – № 1. – P. 7-20.
2. Shang J.X., Wang C.Y. First-principles investigation of brittle cleavage fracture of Fe grain boundaries// Phys.Rev.B – 2002. – Vol. 66. – № 18. – P. 184105.
3. Geng W. T., Freeman A.J., Wu R., Olson G. B. Effect of Mo and Pd on the grain-boundary cohesion of Fe// Phys. Rev. B. – 2000. – Vol. 62. – № 10. – P. 6208.
4. Еремеев С.В., Кульков С.С., Кулькова С.Е. Влияние примесей d-металлов на границах зерен на сорбцию водорода в палладии // Физическая мезомеханика. – 2010. – Т. 13. – С. 81-87.
5. Kulkova S.E., Kulkov S.S., Bakulin A.V., Hocker S., Schmauder S. First-principles study of the hydrogen absorption at Σ5 symmetrical tilt grain boundary in B2-TiFe alloy // Int. J. Hydrogen Energy. – 2012. – Vol. 37. – P. 6666-6673.
6. Кулькова С.Е., Бакулин А.В., Кульков С.С., Хокер С., Шмаудер З. Исследование сорбции водорода в сплавах титана с симметричной границей наклона Σ5 (310) и поверхностью (310) // ЖЭТФ. – 2012. – Т.142. – № 3(9). – С.520–534.
7. Blöchl P.E. Projector augmented-wave method // Phys. Rev. B – 1994. – Vol. 50. – P. 17953-17979.
8. Kresse G. and Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // Comput. Mater. Sci. – 1996. – Vol. 6. – P. 15-50.
9. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple / // Phys. Rev. Lett. – 1996. – Vol. 77. – P. 3865–3868.

ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОВОГО РЕЖИМА И СВЕТОВОГО ПОТОКА СВЕТОДИОДНОЙ ЛАМПЫ ОТ ГАЗОВОГО НАПОЛНЕНИЯ КОЛБЫ

Д.Г. Старосек, А.Ю. Хомяков, К.Н. Афонин

Научный руководитель: д.т.н. В.И. Туев

Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 40, 634050

E-mail: kripto@main.tusur.ru

DEPENDENCE ON GAS OF THE THERMAL REGIME AND THE LUMINOUS FLUX OF LED FILAMENT LAMP

D.G. Starosek, A.Yu. Khomyakov, K.N. Afonin

Scientific Supervisor: Dr. V.I. Tuev

TUSUR University, Russia, Tomsk, Lenin str., 40, 634050

E-mail: kripto@main.tusur.ru

***Abstract**. In this paper, the finite element method (FEM) and experiment were adopted to evaluate the thermal performance and luminous flux of gas-cooled LED filament lamp. The results show that the maximal temperature can be limited under 140 °C. Air, nitrogen, helium are investigated as a gas filling of LED light bulb.*

Обеспечение необходимого температурного режима является одной из важных проблем современной полупроводниковой светотехники. Известно, что повышенная температура светодиодного прибора негативно сказывается на его основных характеристиках, таких как срок службы и значение светового потока [1]. В настоящей работе рассматривается светодиодная лампа с конвекционным газовым охлаждением светодиодных излучателей ленточного типа, расположенных в традиционной стеклянной колбе. Конструкция, предполагающая размещение светодиодных светоизлучающих элементов (СИЭ) внутри стеклянной колбы с цоколем E27, является инновационной заменой традиционных ламп накаливания. Сохраняется привычный внешний вид лампы, остается неизменным распределение светового потока в пространстве, но принципиально улучшаются основные качественные характеристики осветительного прибора: уменьшается потребляемая мощность, увеличивается срок службы, уменьшаются пульсации светового потока. Однако вопросы обеспечения теплового режима СИЭ внутри колбы решены не окончательно.

Постановка задачи. Охлаждение светоизлучающих элементов осуществляется за счёт естественной конвекции внутри герметичной стеклянной колбы. Для определения наиболее подходящей газовой среды внутри колбы светодиодной лампы необходимо провести трёхмерное компьютерное моделирование и экспериментальное исследование светодиодных ламп с наполнением следующими газами: воздух, азот, гелий.

Моделирование. Построена трёхмерная геометрическая модель светодиодной лампы. Построение модели выполнено в программе Autodesk Inventor 2015 (лицензия для учебных заведений). Модель

представляет собой стеклянную колбу диаметром 55 мм с размещенной внутри неё опорной конструкцией с четырьмя СИЭ. В качестве окружающей среды, вокруг колбы построен куб со стороной 1 метр, заполненный воздухом. Далее модель импортирована в программное обеспечение для моделирования гидрогазодинамических и теплофизических процессов Autodesk Simulation CFD 2015 (лицензия для учебных заведений). Данная система предназначена для решения задач гидрогазодинамики, основанная на методе конечных элементов, включая моделирование ламинарных и турбулентных течений потоков жидкости и газа с расчетом процессов теплообмена [2]. При проведении моделирования сделаны следующие допущения:

- не учитывается влияние цоколя лампы;
- окружающая лампу среда – воздух, температура 25°C, объём 1 м^3;
- не учитывается перенос тепловой энергии за счет радиации.

В расчетах принято, что тепловая мощность, генерируемая каждым светоизлучающим элементом, имеет значение 0,6 Вт. Температура всей системы в начальный период времени 25°C. Результаты моделирования сведены в таблицу 1. На рисунке 1а приведены температурное поле и векторы движения потоков газа светодиодной лампы с гелием, полученные в результата расчёта трёхмерной компьютерной модели светодиодной лампы.

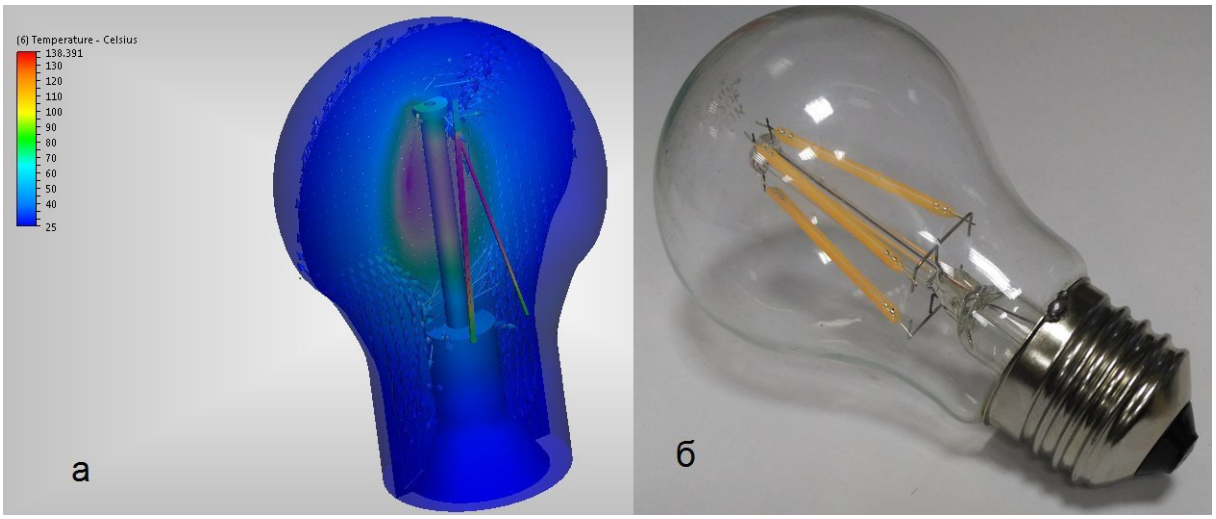


Рис. 1. Светодиодная лампа с конвекционным охлаждением:
а) компьютерная модель теплового распределения; б)внешний вид экспериментального образца

Таблица 1

Значение максимальной температуры в зависимости от газового наполнения по результатам компьютерного моделирования

№	Газ	Максимальная температура, °C
1	Воздух	371
2	Азот	368
3	Гелий	138

Для подтверждения экспериментальных данных на технологической линии ООО «Руслед» [3] были изготовлены экспериментальные образцы светодиодных ламп, которые идентичны по конструкции, за исключением газового наполнения колбы. Всего изготовлено 6 образцов, по 2 образца для каждого газа.

В силу того, что измерение температуры СИЭ внутри герметичной стеклянной колбы является непростой задачей, оценка температурного режима произведена косвенно – по световому потоку. Световой поток зависит от температуры *p-n*-перехода светодиода и снижается при превышении определенного порогового значения, разного для разных светодиодов и находящегося в районе 150°С [4]. Внешний вид экспериментального образца светодиодной лампы с конвекционным газовым охлаждением приведен на рисунке 1б.

Таблица 2

Значение светового потока в зависимости от газового наполнения по результатам эксперимента

№ образца	Газ	Световой поток, лм
1	Воздух	340±10%
2		340±10%
3	Азот	348±10%
4		350±10%
5	Гелий	400±10%
6		385±10%

Заключение. По итогам выполненной работы, обобщая результаты моделирования и экспериментальных исследований, можно сделать следующий вывод: для улучшения теплового режима светодиодных ламп и повышения светового потока, в качестве газа-наполнителя целесообразно использовать гелий.

Благодарности:

Авторы выражают благодарность администрации ООО «Руслед» (генеральный директор В.В. Голубев) за помощь при изготовлении экспериментальных образцов ламп.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки в рамках прикладных научных исследований RFMEFI57714X0061.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Старосек Д.Г. Теплопроводность и зависимость теплопроводности от давления газов: гелий, азот, воздух// Материалы Всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Научная сессия ТУСУР–2015». – Томск, 2015. – Ч.1. – С. 313–316.
2. Солдаткин В.С., Ряполова Ю.В., Афонин К.Н., Олисовец А.Ю., Туев В.И. Анализ срока службы светодиодных излучающих элементов// Доклады ТУСУРа. – Томск, 2015. – Ч.3(37). – С. 55–62.
3. Томский электроламповый завод ООО «Руслед»[Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://rusled.net (свободный).
4. Сивухин Д.В. Общий курс физики: термодинамика и молекулярная физика. – М.: Физматлит, 2006. – С. 345

ИЗМЕРЕНИЕ НАВОДОРОЖЕННОГО ТИТАНА ЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Сюй Шупэн, В.В. Ларионов
Научный руководитель: профессор В.В. Ларионов
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: larvv@sibmail.com

MEASUREMENT HYDROGENATED TITANIUM ELECTRIC METHODS

Shupeng Xu, V.V. Larionov
Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.V. Larionov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: lvv@tpu.ru

Abstract. *Studied VT1-0 titanium alloy under the conditions of the hydrogenation gas environment at temperatures up to 600°C. Analysis of samples by eddy (by dielectric loss) and constant current. According to X-ray, researchers calculated the dislocation density N_d as a function of the weight concentration of hydrogen in titanium. The value compared with the electrical resistance ρ_d of the hydrogenated titanium. Changing of the hydrogenated titanium leads to the changes of the character of the eddy currents, depending on their frequency, which indicates a change in hydrogen concentration over the sample thickness. These data may be useful in specific applications, application of the combined methods of electro analysis of hydrogen in metals. Hydrogenation was carried out by Sieverts method. The formation of titanium with defects leads to ambiguous change in electric conductivity that caused by uneven distribution of defects in metal and a change of the ability accumulate hydrogen sample volume. Interconnection between the degree of hydrogenation of a titanium alloy and a change in the electric conductivity by the combined use of constant and eddy current makes the possible to the quantitative measurement of the number of defects created hydrogen in titanium, which is useful in practical terms.*

Введение. Наиболее известными способами контроля наличия водорода и других газов в металлах являются методы измерения микротвердости, рентгеноструктурного, фотометрического анализа. Эти способы носят лабораторный характер, их использование затруднительно для массового производственного контроля и неэффективно для обнаружения локальных газонасыщенных участков. Данная работа касается разработки методики исследования наводороживания титана электрическими токами. Для сопоставления результатов применен рентгеноструктурный анализ. **Общие положения.** Известно, что при газонасыщении изменяется электросопротивление металлов [1]. Среди всевозможных примесей внедрения особое место занимает водород. Водород перераспределяется в объеме материала так, что образуются его скопления и увеличивается вероятность выделения гидридов и образования пор и трещин. Целесообразность использования вихревых токов обусловлена тем, что дефекты в металлах располагаются на их различной глубине. Для расчетов изменения электросопротивления ρ_d от плотности дефектов N_d обычно используют модель, учитывающую дилатацию решетки в области ядра дислокации,

и существование резонансных квазистационарных состояний электронов вблизи энергии Ферми. Эта модель количественно объясняет вклад дислокаций в электросопротивление металлов. **Материалы и методы исследования.** Для исследования применяли титан ВТ1-0, который имел следующий состав [%wt.]: 0.18 Fe; 0.1 Si; 0.07 C; 0.12 O; 0.01 H; 0.04 N. Наводороживание осуществлялось по методу Сивертса. Плотность дислокаций в титане определяли по уширению рентгеновских линий с помощью дифрактометра Shimadzu XRD-6000 в излучении Cu-Kα. Анализ фазового состава проведен с использованием баз данных PCPDFWIN и PDF-4+ и программы полно профильного анализа POWDER CELL 2.5. Изменение содержания водорода по глубине осуществляли магнитным спектральным анализатором (ЗМА, Германия) [2]. **Экспериментальные результаты и их обсуждение.** Водород взаимодействует как с имеющимися структурными дефектами, так и индуцирует образование новых дефектов и появление дислокаций [1,2]. Это приводит к изменению электрического сопротивления. Обычно изменение электросопротивления ρ_d на единицу плотности дефектов N_d в зависимости от содержания водорода в металле оценивают по формуле [3]: $\rho_d / N_d = \hbar k_F \Omega_a Q / n_s e^2$ (1) где k_F – величина волнового вектора на уровне Ферми, Ω_a – атомный объем, Q – транспортное сечение рассеяния электронов, n_s – число носителей тока на атом, e – величина заряда электрона. Для каждой концентрации w_t водорода в титане 4-х зондовым методом измеряли удельное сопротивление. Плотность дислокаций N_d определяли по методике, изложенной в [4]: $N_d = \pi\beta^2 ctg^2\Theta / 16b^2$ (2) где β – уширение рентгеновских линий, обусловленное микродеформацией решетки, θ – угол, соответствующий максимуму рентгеновской линии, b – вектор Бюргерса. Согласно исследованиям структурно-фазового состояния титанового сплава в исходном и наводороженном состоянии, во всем интервале углов отражения рентгеновских лучей проявляются линии α-фазы Ti с гексагональной решеткой. После наводороживания значения параметров равны a = 2.9461 ^{0}A, a = 2.9430 ^{0}A, и c = 4.6818 ^{0}A и изменяются с увеличением содержания водорода. Рентгеноструктурный анализ образцов показал наличие в слоях фаз $TiH_{1,5}$ в количестве 7.4%, а также Ti_6O – 36.8%, TiO_2 – 6.1%. При этом их процентное содержание существенно зависит от количества вводимого водорода. Также можно отметить изменение размера кристаллитов, что возможно приводит к изменению ρ_d.

Таблица 1

Зависимость ширины рефлексов рентгеновского спектра на полувысоте от концентрации H в титане

Содержание водорода в титане w_t, масс %	0.03	0.05	0.08	0.12	0.16
Ширина рентгеновского пика на полувысоте в направлении 100	0.135	0.200	0.276	0.350	0.390

Наблюдается две ветви линейной зависимости плотности дислокаций от Wt H_2 в титановом сплаве (рис.1). Изменение параметра ρ_d/N_d от концентрации водорода в титане носит ниспадающий характер, что может быть объяснено уменьшением общего транспортного сечения рассеяния Q (см. формулу (1). Начиная с весовой концентрации около w_t = 0.12%, величина этого параметра становится постоянной, т.е. возможное уменьшение транспортного сечения рассеяния Q компенсируется возрастанием атомного объема Ω_a. Это связано с изменением количества гидридов титана, изменением характера дислокаций, образованием вакансий. Имеется хорошее соответствие экспериментальных данных (рис.1) с

теоретическим значением (94.3 – 370.4)•10^{-25} Om.m^3 этой величины, рассчитанной для титана по формуле (1) в работе [3]. Наводороживание титана сопровождается изменением показаний датчика МСА в зависимости от частоты вихревого тока (рис. 2, приведена часть графика). При низких частотах, когда глубина проникновения вихревого тока в образец максимальна, наблюдается наименьшее различие для исходного и наводороженного образца.

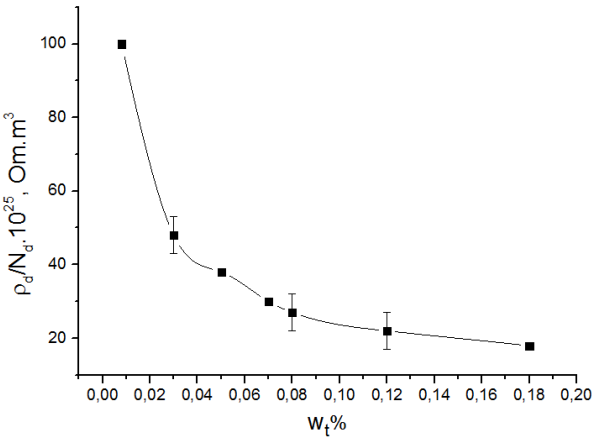


Рис. 1. Изменение электросопротивления ρ_d на единицу плотности дефектов N_d в зависимости от содержания водорода в металле

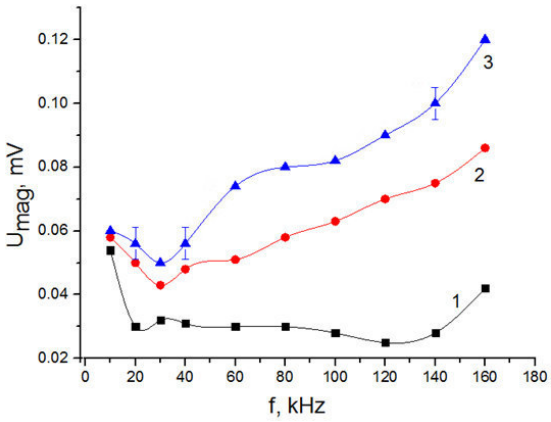


Рис. 2. Зависимость изменения показаний вихретокового датчика от частоты вихревого тока (1 – исходный образец, 2 - титан, насыщенный водородом (w_t = 0.02 %), 3- (w_t = 0.07 %)

Это вызвано двумя причинами: 1) водород преимущественно накапливается в приповерхностных слоях; 2) в этих слоях титана в данных условиях наводороживания происходит формирование слоя, состоящего из δ – гидридов титана, как это отмечено в [2]. Данные рис. 2 позволяют формировать номограммы для определения водорода в титановом сплаве. Таким образом, сопоставление и совместное измерение вихревых и постоянных токов может служить дополнительным инструментом анализа протекания физических процессов при наводороживании титана и полезным в практическом плане.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Государственного задания «Наука» в рамках научного проекта № 1524, тема 0.1325. 2014.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гельд П.В., Рябов Р.А., Кодес Е.С. Водород и несовершенства структуры металла. – М.: Металлургия, 1979. – 221 с.
2. Larionov V.V., Lider A.M., Garanin G.V. Eddy Current Analysis for Nuclear Power Materials // Materials Advanced Materials Research. 2015. Vol. 1085. P. 335–339.
3. Каролик А.С., Голуб В.М. Расчет электросопротивления дислокаций и границ зерен в поливалентных и переходных металлах // ФММ. – 1993.– Т. 75. – Вып. 1. – С. 23–32.
4. Грабовецкая Г.П., Никитенков Н.Н., Мишин И.П., Душкин И.В., Степанова Е.Н., Сыпченко В.С. Диффузия водорода в субмикрокристаллическом титане // Известия Томского политехнического университета. – 2013. – Т. 322. – № 2. – С. 55–59.

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ 4*d*-МЕТАЛЛОВ НА СТАБИЛЬНОСТЬ TiO_2 И ФОРМИРОВАНИЕ КИСЛОРОДНЫХ ВАКАНСИЙ

К.Ю. Тарасов[1], А.В. Бакулин[1,2], С.Е. Кулькова[1,2]

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. С.Е. Кулькова

[1] Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

[2] Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,

Россия, г.Томск, пр. Академический, 2/4, 634055

E-mail: konjtar@mail.ru

ALLOYING EFFECTS OF 4*d*-METALS ON THE STABILITY OF TIO_2 AND O VACANCY FORMATION

K.Yu. Tarasov[1], A.V. Bakulin[1,2], S.E. Kulkova[1,2]

Scientific Supervisor: Prof., Dr. S.E. Kulkova

[1] Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

[2] Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS,

Russia, Tomsk, Akademichesky str., 2/4, 634055

E-mail: konjtar@mail.ru

Abstract. *Using a first-principles plane-wave pseudopotential method, we investigated the alloying effects of 4d-metals on the stability of TiO_2 and formation energy of oxygen vacancy. It was shown that the alloying by Zr, Nb and Mo lead to the increase of the formation energy of oxygen vacancy in TiO_2 while only Zr results in the increase its stability. The obtained results allow us to conclude that Nb and Mo are beneficial to the oxidation resistance of γ-TiAl.*

Известно, что сплавы на основе Ti-Al широко используются в различных отраслях промышленности. Наиболее перспективными считаются сплавы на основе γ-TiAl [1], поскольку они обладают высокой прочностью, пластичностью, жаропрочностью, имеют низкую плотность и высокую температуру плавления. Основным недостатком данных материалов, ограничивающим область их применения, является низкая коррозионная стойкость при высоких температурах [2]. Экспериментальные исследования [2–3] показали, что это обусловлено ростом смешанных оксидных слоев титана и алюминия, поскольку оба металла легко формируют оксиды. Легирование оказывает существенное влияние на коррозионную стойкость таких сплавов. Например, экспериментально установлено, что добавление Nb, Mo, W увеличивают коррозионную стойкость сплава, тогда как Mn, Cu и др. наоборот понижают [4]. В этой связи целью настоящей работы является установление микроскопических механизмов влияния примесей замещения на формирование оксидных слоев на поверхности сплава TiAl, что предполагается изучение влияния примесей 4*d*-металлов на энергию образования диоксида титана (H), а также на энергию формирования в нем кислородной вакансии (E_{vac}).

Диоксид титана со структурой рутила имеет тетрагональную ячейку, экспериментальные параметры которой равны: a = 4.594 Å и c = 2.959 Å. Расчеты атомной и электронной структуры проводились

методом проекционных присоединенных волн [5], реализованным программным кодом VASP [6], с обобщенным градиентным приближением [7] для обменно-корреляционного функционала. Для расчетов энергии образования TiO_2 и кислородных вакансий использовалась суперячейка 2×2×3. Интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось по сетке *k*-точек 6×6×7, генерируемой по схеме Монхорста-Пака. Максимальная энергия базисного набора плоских волн равна 650 эВ.

Энергии формирования TiO_2 в присутствие примеси замещения рассчитывалась по формуле:

$$H = \left(E_{ox} - mE_{\mathrm{Ti}} - E_{imp} - \frac{n}{2} E_{\mathrm{O_2}} \right) \Big/ \frac{n}{2}, \quad (1)$$

где E_{ox}, E_{Ti} и E_{imp} – полная энергия оксида, чистого титана и легирующего металла, $E_{\mathrm{O_2}}$ – энергия молекулы кислорода, а n – количество атомов кислорода в ячейке оксида.

Для расчета энергии образования кислородной вакансии в легированном титане использовалась следующая формула:

$$E_{vac} = E_{vac} - \left(E_{ox} - \frac{1}{2} E_{\mathrm{O_2}} \right), \quad (2)$$

где E_{vac} – энергия суперячейки TiO_2 с кислородной вакансией.

Для чистого диоксида титана рассчитанное значение энергии формирования равно -9,81 эВ, что хорошо согласуется с экспериментальным значением -9,78 эВ [8]. На рис. 1 представлено изменение энергии формирования TiO_2 при легировании его переходными 4*d*-металлами. Видно, что практически все примеси за исключением Zr приводят к повышению энергии формирования оксида, что свидетельствует об уменьшении его стабильности вследствие легирования. Понижение энергии формирования TiO_2 при легировании его цирконием может быть связано с тем обстоятельством, что энергия формирования ZrO_2 меньше, чем TiO_2, и равна -11,41 эВ [8]. В целом, значения H увеличиваются с ростом числа валентных *d*-электронов.

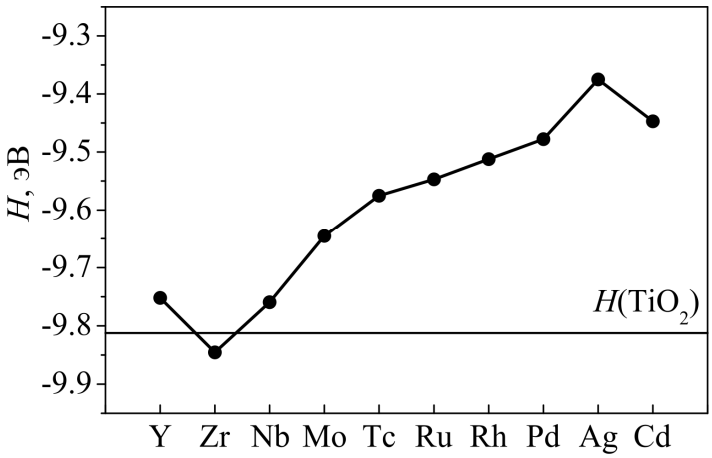


Рис. 1. Энергия образования TiO_2 в присутствие примеси замещения 4d-металлов

Для изучения влияния примесей замещения на энергии образования вакансий кислорода в TiO_2 из ячейки удалялся ближайший к примеси кислородный атом. Для чистого диоксида титана полученное значение E_{vac}, равное 4,66 эВ, находится в удовлетворительном согласии со значением 4,44 эВ, полученным теоретической работе [9]. На рис. 2 представлено изменение энергии образования вакансии кислорода (ΔE_{vac}) при легировании, равное разнице в E_{vac} в легированном и чистом диоксиде титана. Видно, что только Zr, повышают энергии образования кислородных вакансий. Для технеция ΔE_{vac}

составляет лишь -0,04 эВ. Интересно отметить, что в целом с увеличением числа *d*-электронов на внешней оболочке атома примеси энергия образования вакансий уменьшается. Легче всего вакансии будут формироваться в присутствие кадмия.

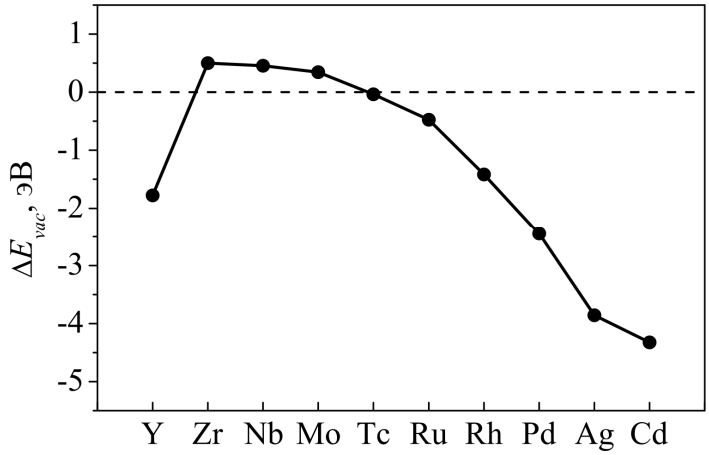


Рис. 2. Изменение энергии образования вакансии кислорода при замещении атома титана примесным атомом 4d-металла

Поскольку энергетика формирования и диффузии кислородных вакансий в TiO_2 определяет кинетику роста оксидной пленки, то более низкие энергии формирование вакансий должны способствовать легкому росту оксида. В этой связи можно заключить, что добавление Nb и Mo должно подавлять рост TiO_2 на поверхности сплава γ-TiAl, с которым отчасти связывают его низкую коррозионную стойкость, что согласуется с экспериментом [4].

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14-02-91150_ГФЕН

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Appel F., Heaton-Paul J.D., Oehring M. Gamma Titanium Aluminide Alloys – Singapore: Wiley-VCH, 2011. – 762 p.
2. Becker S., Rahmel A., Schorr M., Schütze M. Mechanism of isothermal oxidation of the intel-metallic TiAl and of TiAl alloys // Oxid. Met. – 1992. – V. 38. – № 5. – P. 425–464.
3. Lang C., Schütze M. The Initial Stages in the Oxidation of TiAl // Mater. Corros. – 2004. – V. 48. – № 1. – P. 13–22.
4. Shida Y., Anada H. The effect of various ternary additives on the oxidation behavior of TiAl in high-temperature air // Oxid. Met. – 1996. – V. 35. – № 1. – P. 197–219.
5. Blöchl P.E. Projector augmented-wave method // Phys. Rev. B. – 1994. – V. 50. – P. 17953–17979.
6. Kresse G., Furthmüller J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set // Comput. Mat. Sci. – 1996. – V. 6. – № 1. – P. 15–50.
7. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys. Rev. Lett. – 1996. – V. 77. – P. 3865-3868.
8. Dean J.A. Lange's Handbook of Chemistry – New York: McGraw-Hill, 2005. – 1291 p.
9. Cho E., Han S., H.S. Ahn, K.R. Lee First-principles study of point defects in rutile TiO_{2-x} // Phys. Rev. B. – 2006. – V. 73. – P. 193202–1–4.

АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИХ ГИДРОКСИАПАТИТОВЫХ ПОКРЫТИЙ

М.С. Ткачев, Е.С. Мельников, А.А. Шаронова
Научный руководитель: снс, к.ф.-м.н. М.А. Сурменева
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: mihail1@tpu.ru

ADHESION PROPERTIES OF SILVER-CONTAINING HYDROXYAPOTATE COATINGS

M.S. Tkachev, E.S.Melnikov, A.A. Sharonova
Scientific Supervisor: senior researcher, M.A. Surmeneva
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: mihail1@tpu.ru

Abstract. *A three-layer system of hydroxyapatite (HA) coating – Ag nanoparticles – HA coating with an overall thickness of 1,2 μm was formed by combination of methods of radio-frequency (RF) magnetron sputtering and electrophoretic deposition. The RF magnetron sputtering was used to prepare first and third layer of HA coating, second layer of silver nanoparticles was done on the first HA layer by electrophoretic deposition method. The adhesion strength was investigated by the scratch test method. Scanning electron microscopy and optical microscopy allowed to qualitatively estimate the deformation mechanisms of the biocomposites after the scratch test.*

Инфекции, возникающие в местах установки имплантатов, являются следствием адгезии бактерий к имплантату и последующем формировании микробных биопленок, микрофлора которых обладает высокой устойчивостью к внешним воздействиям. Перспективным является создание имплантата с такими свойствами, при которых не будет происходить образование бактериальной биопленки [1]. Для придания имплантату антибактериальных свойств на поверхности с предварительно сформированным покрытием гидроксиапатита (ГА) было сформировано антибактериальное покрытие, состоящее из наночастиц серебра (AgNPs). Однако, излишняя концентрация ионов серебра в организме нежелательна [2]. В качестве решения проблемы попадания избыточных ионов серебра в организм, на поверхности исследуемых образцов был сформирован слой ГА покрытия.

Перспектива практического применения полученного трехслойного покрытия определяется способностью функционировать в активной среде и при больших механических нагрузках. В этих случаях важную роль играет адгезия покрытия к подложке. В связи с этим, целью данной работы являлось исследование адгезионной прочности трехслойного покрытия гидроксиапатит-наночастицы серебра-гидроксиапатит (ГА-AgNPs-ГА).

В данной работе в качестве подложки использовался титан (Ti) Ti6Al4V (10x10x1 мм), предварительно прошедший химическое травление. ГА мишень была приготовлена механохимическим способом. Затем на Ti подложках методом ВЧ-магнетронного напыления было сформировано ГА покрытие, с использованием ионно-плазменной установки с ВЧ-источником COMDEL (13,56 МГц).

Первый и третий слои формировались в течение 8 и 5 ч, соответственно. Первый слой был подвергнут отжигу при температуре 600°C в течении 3 ч. Отрицательно заряженные AgNPs были синтезированы химическим восстановлением в водных растворах. Стабилизирующей составляющей являлся поливинилпирролидон. Толщина покрытий исследовалась методом оптической эллипсометрии (ELLIPS-1891 SAG). Общее значение толщины покрытия составило 1200 нм. Для определения адгезионной прочности покрытия использовался индентор типа Роквелла. Момент адгезионного разрушения фиксировался с помощью оптического микроскопа (ОМ) и сканирующего электронного микроскопа (СЭМ), а также по изменению коэффициента трения. Морфология поверхности, представленная на рис.1, была получена на СЭМ в высоком вакууме ESEM Quanta 400 FEG с предварительно нанесенным Au-Pd покрытием.

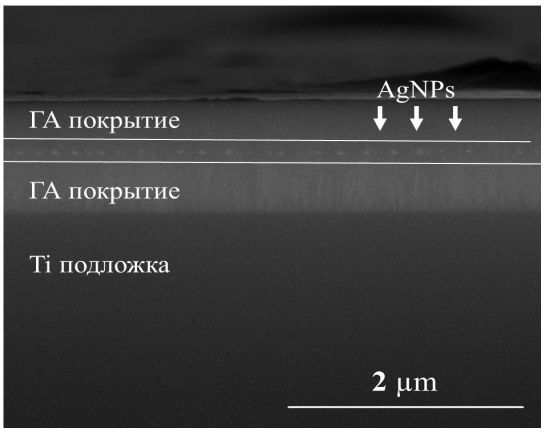


Рис. 1. Изображение поперечного сечения ГА-AgNPs-ГА-покрытия, полученное методом СЭМ

На рис. 2. представлен график зависимости коэффициента трения от нагрузки трехслойной системы покрытий ГА-AgNPs-ГА. При нагрузках до 5,6 Н, наблюдаются осцилляции коэффициента трения, связанные с вдавливанием материала покрытия в подложку и образованием завалов на краях царапины. Однако, при нагрузке 5,6 Н образуется резкий скачок коэффициента трения до 0,6, связанный с проникновением индентора в подложку (рис. 2 (б, д)). Как видно из рис. 2 (а, г), первые трещины начали образовываться при нагрузках 2,76–5,6 Н. Причиной их образования может служить шероховатость покрытия, а отсутствие отслаивания указывает на когезионный механизм разрушения [3].

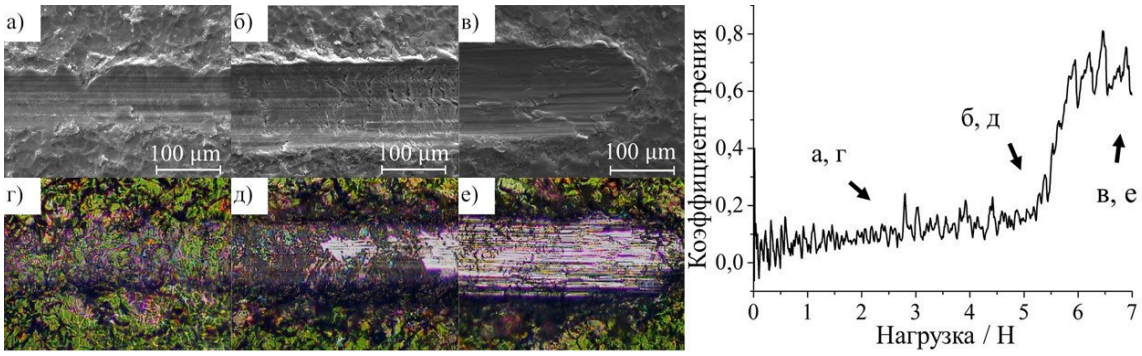


Рис. 2. График зависимости коэффициента трения от нагрузки, полученный в результате скретч теста и изображения царапины при нагрузке 2,76 Н (а, г), 5.6 Н (б, д), 7 Н (в, е)

По данным работы [4], покрытие ГА получено методом импульсного лазерного осаждения на Ti подложку, с предварительно сформированным слоем TiO_2 и общей толщиной покрытий 1 мкм. В процессе скретч тестирования при нагрузке 6,46 Н происходит проникновение индентора в материал подложки, о чем свидетельствует изменение акустического сигнала и увеличение глубины проникновения индентора. В работе [5] описано формирование ГА покрытия методом ВЧ-магнетронного напыления на подложку из титана. Покрытия с толщиной около 700 нм истирается до подложки при нагрузке 5,85 Н, что подтверждает резкое увеличение коэффициента трения. Авторами работы [6] были получены ГА покрытия на Ti подложке, образованные методом ВЧ-магнетронного напыления с различной толщиной (0,09–2,7 мкм). По результатам скретч теста было отмечено, что критической нагрузкой для покрытия толщиной 1,6 мкм было 2 Н.

Анализ результатов скретч теста трехслойного покрытия ГА-AgNPs-ГА на поверхности титана, в сравнении результатами [4–6], свидетельствует о перспективности применения ГА-AgNPs-ГА композита в современной имплантологии.

Следовательно, покрытие, созданное комбинацией методов (ВЧ-магнетронного распыления ГА и электрофоретического осаждения AgNPs) обладает высокой адгезией к подложке, что благоприятно для использования в медицинской практике. Покрытие при царапании истирается, отслоений замечено не было. Также следует отметить наличие завалов по краям и в конце царапины (при максимальной нагрузке), что свидетельствует о разрушении по когезионному механизму, связанному с пластической деформацией.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (15-13-00043).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тапальский Д. В. и др. Биосовместимые композиционные антибактериальные покрытия для защиты имплантатов от микробных биопленок //Проблемы здоровья и экологии. – 2013. – №. 2 (36).
2. Радионов Л. П. и др. Лекарственные препараты серебра на органических и неорганических носителях //Серебро и висмут в медицине: науч.-практич. конф.(25–26 февраля 2005, Новосибирск, Россия) – 2005. – С. 87-104.
3. Иванова Е. С., Иванова А. А., Сурменева М. А. Адгезионная прочность ВЧ-магнетронного кремний-содержащего кальций фосфатного покрытия. //Перспективы развития фундаментальныых наук: сборник научных трудов X Международной конференция студентов и молодых ученых (23–26 апреля 2013, Томск, Россия) –2013.–С. 77–79.
4. Rajesh P. et al. Pulsed laser deposition of hydroxyapatite on titanium substrate with titania interlayer //Journal of Materials Science: Materials in Medicine. – 2011. – Т. 22. – №. 3. – С. 497-505.
5. Surmeneva M. A. et al. Effect of silicate doping on the structure and mechanical properties of thin nanostructured RF magnetron sputter-deposited hydroxyapatite films //Surface and Coatings Technology. – 2015. – Т. 275. – С.176-184.
6. Aronov A. M. et al. Thin calcium-phosphate coatings produced by RF magnetron sputtering and prospects for their use in biomedical engineering //Biomedical Engineering. – 2008. – Т. 42. – №. 3. – С. 123-127.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ДВИЖУЩЕЙ СИЛЫ НООСФЕРЫ

А.В. Томшин

Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. В.В. Ласуков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: lav_9@list.ru

MATHEMATICAL MODEL OF THE DRIVING FORCE NOOSPHERE

A.V.Tomshin

Scientific Supervisor: PhD V.V. Lasukov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: lav_9@list.ru

Abstract. *On the basis of the law of chain reactions Semyonov held generalization mathematical model Kapitsa, and nonlinear dynamics of regular growth of human population. Analytically, it is shown that there exists asymptotic limit the growth of human population. The developed mathematical model may be a model of the driving forces of the noosphere.*

Существенное понимание развития человечества возможно, если рассматривать человечество с самого начала его появления как глобальную структуру [1-2]. Эмпирически установлено, что рост населения Земли подчиняется гиперболическому закону $N(T)=\frac{N_{00}}{T_0-T}$ млрд. Гиперболический закон роста математически обусловлен тем, что скорость роста пропорциональна квадрату численности населения мира: $\frac{dN}{dT}=N^2$. Интерпретация роста основана на предположении, что движущим фактором развития являются связи, охватывающие все человечество эффективным информационным полем. В силу сложности человеческой системы пространственное распределение населения и всё, связанное с конкретными локальными социальными и экономическими процессами, не оказывают существенного влияния на рост численности человечества. На всем протяжении гиперболического роста населения Земли эмпирические данные согласуются с результатами расчетов. Расчеты демографов, и теория роста приводят к выводу, что население Земли стабилизируется на уровне 10–11 млрд., что не связано с исчерпанием ресурсов и экологией, а обязано пределу в скорости роста как внутренней динамической характеристике человечества.

Эмпирический закон $N(T)=\frac{N_{00}}{T_0-T}$ не применим в прошлом из-за того, что в далеком прошлом $N\neq 0$, а в будущем из-за его сингулярности. В этой связи работа посвящена решению проблемы сингулярности гиперболического роста численности человечества, и исследованию его зависимости от информационной энтропии на основе одного, а не трех дифференциальных уравнений работы [2].

Регулярная математическая модель роста численности человечества. Для того чтобы дифференциальное уравнение, описывающее рост человечества, имело регулярное решение и одновременно имитировало гиперболический рост обобщим уравнение Капицы $\frac{dN}{dt} = N^2$. Для этого будем предполагать, что процесс роста численности населения Земли идет по закону цепных реакций Семенова [3,4]. Согласно этому закону, уравнение, описывающее цепной процесс, имеет вид

$$\frac{dN}{dt} = \alpha N - \beta N + W_0,$$

где α – скорость размножения населения Земли, β – скорость гибели. Очевидно, что скорости размножения и гибели являются линейными функциями $\alpha = C_1 + C_2 N$, $\beta = C_3 + C_4 N$, так что в общем случае уравнение, описывающее процесс роста численности народонаселения, является нелинейным и принимает вид:

$$\frac{dN}{dt} = AN^2 + BN + C. \qquad (1)$$

Ограничимся важным частным случаем уравнения (1):

$$\frac{dx}{dt} = -x^2 + bx - c, \qquad (2)$$

$x = \frac{N - \mu N_0}{N_0}$. Непосредственной подстановкой нетрудно убедиться, что уравнение (2) имеет регулярное решение

$$N(t) = N_*\left[\alpha_* + \mathrm{th}\left((t - t_0)\nu\right)\right], \qquad (3)$$

где $N_* = \frac{N_0\sqrt{D}}{2}, \alpha_* = \frac{2}{\sqrt{D}}\left(\mu + \frac{b}{2}\right), \nu = \frac{\sqrt{D}}{2}$, $D = b^2 - 4c$, t_0 – константа интегрирования уравнения (2), являющаяся точкой перегиба решения (3). Из (3) видно, что при соответствующих значениях параметров N_*, α_*, ν рост численности по закону гиперболического тангенса имитирует гиперболический закон $N(T) = \frac{N_{00}}{T_0 - T}$. Параметры модели могут быть оценены статистически по методу наименьших квадратов. Из (3) следует, что скорость роста численности человеческой популяции распределена по логистическому закону

$$\frac{d\tilde{N}}{dt} = \frac{\nu}{2\,\mathrm{ch}^2\left[(t - t_0)\nu\right]}, \quad \tilde{N}(t) = \frac{N(t)}{2N_*}, \qquad (4)$$

который часто используется вместо нормального распределения при исследовании медико-биологических объектов. Из формулы (4) видно, что скорость роста проходит через максимум, а не устанавливается на своем наибольшем значении.

Зависимости гиперболического закона $N(T)=\frac{N_{00}}{T_0-T}$ и тангенциально-гиперболического закона (3) представлены на рисунке.

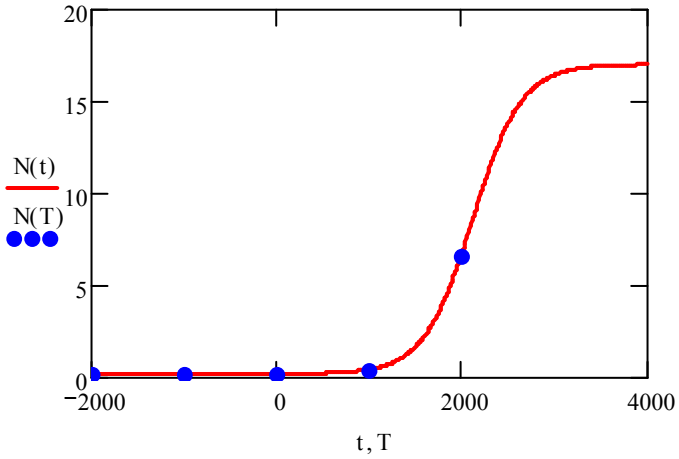


Рис.1. Зависимость численности человечества $N(t)$ *в миллиардах от времени* t *в годах при* $N_* = 8.4$ млрд., $t_0 = 2126$ лет, $\nu = 0.0019\frac{1}{\text{лет}}$, $\alpha_* = 1.021$ *– сплошная линия; зависимость* $N(T)=\frac{N_{00}}{T_0-T}$ *от времени* T, *при* $N_{00} = 798$ млрд., $T_0 = 2126$ лет *– точки:* $N(0)\approx 0.18$ *млрд.,* $N(2007)\approx 6.7$ *млрд.,* $N(2012)\approx 7$ *млрд.,* $N_{\max}\approx N(3500)\approx 17$ *млрд.*

Заключение

Анализ роста численности населения позволяет описать суммарный результат всей экономической, социальной и культурной деятельности человечества, что открывает путь к количественному пониманию истории. Регулярный закон эволюции численности человечества (3), являющийся решением проблемы сингулярности гиперболического закона, может иметь место при взрывном размножении эмбриональных клеток, при развитии человека в целом и в процессе рождения Вселенной[5].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Капица С. П. Общая теория роста человечества. – М.: Наука, 1999.
2. Капица С.П. Феноменологическая теория роста населения Земли // УФН .– 1996. – Т.166, –N1.
3. Зельдович Я.Б. // УФН. – 1987. – Т. 153. – С. 469 – 496.
4. Мастов Ш.Р., Ласуков В.В. // Известия АН СССР. Физика Земли. – 1989. – №6. – С. 38– 48.
5. Lasukov V.V. // Russ. Phys. J. –2016. **–V.**58. – № 9.– P. 1265.

ФОРМИРОВАНИЕ МИКРОРЕЛЬЕФА НА ПОВЕРХНОСТИ СТЕКЛА В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО ГАЗОВОГО РАЗРЯДА ПОНИЖЕННОГО ДАВЛЕНИЯ

А.В.Трофимов, Э.Ф. Вознесенский

Научный руководитель: доцент, д.т.н. Э.Ф. Вознесенский

Казанский национальный исследовательский технологический университет,

Россия, г.Казань, ул. Карла Маркса, 68, 420015

E-mail: m_storm.zip@mail.ru

THE FORMATION OF MICRORELIEF ON THE SURFACE OF GLASS IN THE RADIO FREQUENCY LOW PRESSURE GAS DISCHARGE

A.V.Trofimov, E.F. Voznesensky

Scientific Supervisor: Assistant Prof., Dr. E.F. Voznesensky

Kazan national research technological university, Russia, Kazan, Karla Marksa str., 68, 420015

E-mail: m_storm.zip@mail.ru

***Abstract**. The work is dedicated to the creation of micro-relief on the glass surface by depositing dispersed silicon dioxide in a plasma radio-frequency induction (RFI) low-pressure discharge. The substrate used samples of silica glass, the coating material was dispersed silica with 80–800 nm particle size. The samples were mounted above the plasma torch cut at heights of 20-60 mm and treated in mode: ion energy 25 eV, ion current density of 20 A/m^2, pressure 50 Pa. The powder is injected into the core of the discharge from the working gas and deposited on the heated target. Morphology and mechanical resistance obtained texture depends on the fineness of the applied material, plasma processing parameters and the height of the placement of the target workpiece on a slice of the plasma torch.*

В настоящее время в технологиях производства материалов сформировалось новая тенденция обработки поверхности – создание функционального микрорельефа [1]. Путем подбора латеральных размеров рельефа и варьирования высот, межструктурных пространств, достигаются свойства незагрязняемости, несмачиваемости, светопреломления и др. Существует широкий спектр технологий формирования рельефа поверхности материала, например фото-, ионная, лазерная, зондовая литография, нанесение покрытий, в том числе полимерных [2, 3].

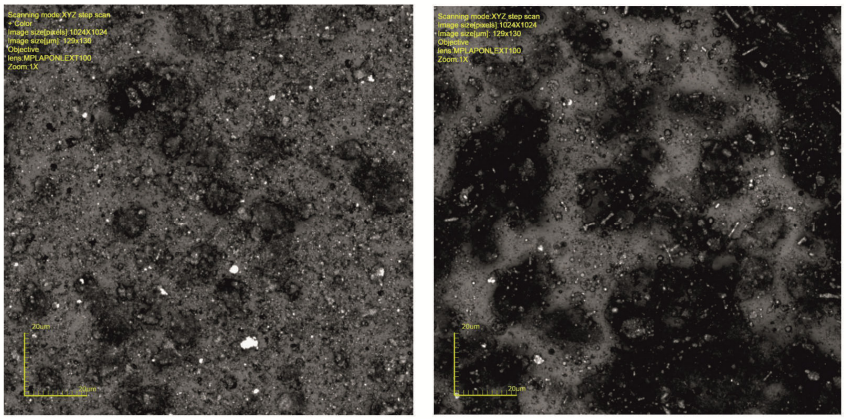
Работа посвящена созданию микрорельефа на поверхности стекла путем нанесения и закрепления дисперсной двуокиси кремния в условиях плазмы высокочастотного индукционного (ВЧИ) разряда пониженного давления.

В экспериментах в качестве подложки использовались образцы из прозрачного силикатного стекла. В качестве материала покрытия использовался дисперсный фракционированный диоксид кремния, полученный механическим диспергированием и газофазным методом [4]. Дисперсность частиц диоксида кремния исследована методом динамического светорассеянием на комплексе для анализа наночастиц ZetaPALS 90 Plus фирмы Brookhaven, США. Анализ показал наличие фракций с размерами частиц от 80 нм до 2 мкм. В исследованиях использованы фракции с размерами частиц 80–200 нм (фракция 1) и

400–800 нм (фракция 2). Обработка покрытия проводилась в экспериментальной ВЧИ-плазменной установке описанной в источнике [2].

Образцы стекла обезжиривались и устанавливались над срезом плазмотрона на высотах в 20, 30, 40 и 60 мм в вакуумной камере экспериментальной ВЧИ-плазменной установки. Режимы плазменной обработки варьировались в диапазонах: энергия ионов E_i =10–30 эВ; плотность ионного тока J_i = 1–25 А/м^2; плазмообразующий газ – аргон; расход газа G_{Ar} =0,01–0,1 г/с; давление в рабочей камере P =40–90 Па. Дисперсный материал инжектировался в ядро разряда через газовую магистраль установки, после частичного оплавления попадал на нагреваемую мишень. Фиксация покрытия на подложке, предположительно, достигается за счет процессов плавления, спекания и межмолекулярного взаимодействия.

Во всех экспериментах по нанесению частиц наблюдалось создание микрорельефа на поверхности мишени, однако нанесение в некоторых случаях происходит локально. Исследование морфологии полученного покрытия проводилось методом конфокальной лазерной сканирующей микроскопии (КЛСМ) на микроскопе Olympus Lext OLS-4100 (рис. 1).



а *б*

Рис. 1. КЛСМ-изображение рельефного покрытия на стекле, полученного в условиях ВЧИ-разряда пониженного давления, параметры обработки E_i =25 эВ; J_i = 20 А/м^2; G_{Ar} =0,06 г/с; P =50 Па; высота установки образца: а – 30 мм; нанесен дисперсный материал фракции 1; в – 40 мм; нанесен дисперсный материал фракции 2

Анализ результатов КЛСМ показал, что при нанесении покрытия из дисперсной фракции 1 средние латеральные размеры и высоты деталей рельефа составляют 3–6 мкм Наибольшая плотность частиц наблюдается при размещении образца на высоте 20 мм от плазмотрона, а наименьшая на высоте 60 мм. С увеличением высоты наблюдаются участки с зонами скопления агрегатов частиц больших размеров, что приводит к увеличению размеров шероховатости в этих зонах. Участков с размерами шероховатости в пределах 3–4 мкм становится меньше с увеличением высоты размещения образца над плазмотроном и плотность частиц на поверхности образца уменьшается. Поэтому целесообразно выбрать высоту размещения образцов в пределах 20–30 мм, так как на образцах, которые находились на высоте 40 мм и 60 мм, получились локальные зоны, не равномерно покрывающие рабочую площадь образца, с размерами рельефа 5–7 мкм.

При использовании материала фракции 2 для нанесения покрытия на образец при расстоянии в 20 мм от среза плазмотрона получили на поверхности рельеф со следующими размерами: латерально 6–12 мкм

и 800 нм по высоте, межструктурные пространства 6–22 мкм; при установке образца на высоте 40 мм от среза плазмотрона получили на поверхности рельеф с латеральными размерами 5–9 мкм, по высоте – 800 нм, межструктурные пространства – 7–11 мкм; при высоте установки 60 мм от среза плазмотрона получили на поверхности рельеф с размерами: латерально – 13–20 мкм, по высоте – 600 нм; межструктурные пространства – 7–12 мкм.

Для оценки устойчивости покрытия образцы выдерживались в органическом растворителе (этанол) в течении 30 мин и протирались текстильным материалом. Предположено, что часть частиц диоксида кремния удерживаются на подложке за счет электростатического и межмолекулярного взаимодействия. Как показали испытания рельеф из дисперсных частиц фракции 1, созданный при установке образца на высоте 20 мм от среза плазмотрона, не вымылся этиловым спиртом, при высоте в 40 мм осталось ровное напыление, излишки удалены при промывке, образец, который обрабатывался на высоте 60 мм вымылся почти полностью. Рельеф, созданный на образце из материала фракции 2, при установке на высоте 20 мм от плазмотрона, почти полностью вымылся этиловым спиртом, образец, обработанный на высоте 30 мм, более устойчив к вымыванию этиловым спиртом и плотность частиц на нем самая высокая по сравнению с другими размеры микрорельефа на этом образце варьируется в пределах 3–6 мкм.

Таким образом, показана возможность формирования на поверхности стекла текстур из дисперсных частиц диоксида кремния в условиях плазмы ВЧИ-разряда пониженного давления. Морфология полученных текстур зависят от дисперсности наносимого материала, параметров плазменной обработки и высоты размещения заготовки-мишени над срезом плазмотрона. Установлено, что наибольшая устойчивость покрытия при подаче мелкодисперсного материала фракции 1 наблюдается при высоте установки образца 40 мм над срезом плазмотрона, при использовании более крупных частиц фракции 2 – 30 мм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Трофимов, А.В. Формирование функционального микрорельефа на поверхности поликристаллических материалов в условиях НТП / А.В.Трофимов, Э.Ф.Вознесенский, И.Ш.Абдуллин, М.Алкин, Фадеев А.О. // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. - № 12. – С. 98-101.
2. Sierra-Rochester L. Multifunctional surfaces produced by femtosecond laser pulses // A.Y. Vorobyev; Chunlei Guo// Journal of Applied Physics, Volume 117, Issue 3.
3. D.Mikolas, Fabrication of aspheric high numerical aperture reflective diffractive optic elements using electron beam lithography// D. Mikolas, R. Bojko, H. G. Craighead, F. Haas, D. A. Honey, H. F. Bare// Journal of Vacuum Science & Technology B, Volume 12, Issue 1.
4. Гришин, П.В. Плазменный синтез и применение наноразмерных оксидов металлов при получении функциональных покрытий / П.В.Гришин, В.Е.Катнов, Р.Р.Катнова // Материалы 3-й Международной научно-практической конференции Перспективное развитие науки, техники и технологий. – Курск: Юго-Зап. гос. ун-т, 2013. –Т.1. – С. 342–346.
5. Абдуллин, И.Ш. Высокочастотная плазменно-струйная обработка материалов при пониженных давлениях. Теория и практика применения / И.Ш. Абдуллин, В.С. Желтухин, Н.Ф. Кашапов. – Казань: Изд-во Казан. гос. ун-та, 2000. – 348 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКОВ НИКЕЛЯ ИЗ ГОРЮЧИХ ВОДНО-СОЛЕОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИЙ В ВОЗДУШНОЙ ПЛАЗМЕ

Н.В. Тундешев, Т.И. Лемешенко

Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. А.Г. Каренгин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: tundeshev93@mail.ru

RESEARCH OF NICKEL POWDERS PRODUCING FROM INFLAMMABLE WATER-SALT ORGANIC COMPOSITIONS IN AIR PLASMA

N.V. Tundeshev, T.I. Lemeshenko,

Scientific Supervisor: lecturer, Phd. A.G. Karengin

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: tundeshev93@mail.ru

Abstract. *This article shows results of thermodynamic modeling of plasma treatment of inflammable water-salt organic compositions in air plasma. Compositions based on special nickel compounds and different flammable substances. Process was carried out for widely temperature and mass fraction ranges of air plasma coolant. Also optimal consists of inflammable water-organic compositions and modes for practical application this process in air plasma were determined.*

Бетавольтаические батареи сегодня развиваются в особо значимую группу источников питания за счёт таких характеристик, как малый размер и вес, длительность эксплуатации и устойчивость к агрессивным внешним воздействиям. Использование высокообогащённого по изотопу никеля-63 позволит повысить эффективность батарей в 40 раз, а ресурс работы увеличить до 50 лет.

Однако применяемые методы получения таких порошков никеля, связанные с электролизом никельсодержащих растворов и термическим разложением карбонила никеля, многостадийны, экологически небезопасны и требуют значительных энергозатрат (до 17-20 МДж/кг) [1].

Существенное снижение энергозатрат может быть достигнуто при обработке никельсодержащих растворов в воздушно-плазменном потоке в виде диспергированных водно-солеорганических композиций (ВСОК). В качестве исходного соединения никеля рассматривались гексагидрат нитрата никеля (ГНН) и трифторфосфин никеля (ТФН), который является рабочим веществом при газоцентрифужном разделении изотопов никеля [2].

Жидкие композиции считаются горючими, если они обладают низшей теплотой сгорания $Q^{р}_{н}$≥8,4 МДж/кг [3]:

$$Q^{р}_{н} = \frac{(100-W-A)*Q^{с}_{н}}{100} - \frac{2{,}5*W}{100},$$

где:

$Q^{с}_{н}$ – низшая теплота сгорания горючего компонента композиции, МДж/кг;

W и A – содержание соответственно воды и негорючих минеральных веществ в отходе, %;

2,5 – скрытая теплота испарения воды при 0 °С, МДж/кг.

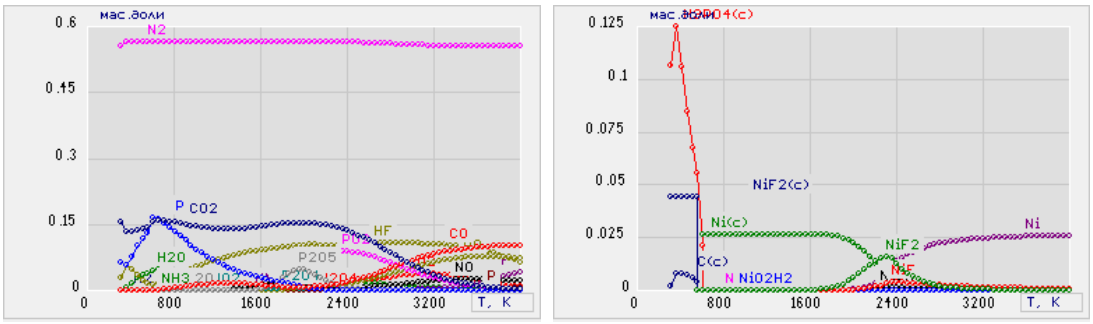
В опытах установлено, что достаточное и полное сгорание горючих композиций в камерах с небольшими потерями тепла в окружающую среду наблюдается при температуре процесса ≈1200 ^{0}C [4].

В результате проведенных расчетов показателей горения различных по составу модельных никельсодержащих ВСОК на основе этилового спирта (ацетона) определены следующие оптимальные составы горючих ВСОК, обеспечивающие их энергоэффективную обработку в воздушной плазме:

1. ВСОК-1 (55 % ГНН : 45 % Этанол).
2. ВСОК-2 (70 % ГНН : 30 % Ацетон).
3. ВСОК-3 (57 % ТФН : 43 % Этанол).
4. ВСОК-4 (55 % ТФН : 45 % Ацетон)

По результатам термодинамического моделирования процесса плазменной обработки никельсодержащих ВСОК определены оптимальные режимы их обработки в воздушной плазме для получения никеля в конденсированной фазе. Для расчётов использовалась лицензионная программа «TERRA».

На рисунках 1,а и 1,б представлены характерные равновесные составы соответственно газообразных и конденсированных продуктов плазменной обработки горючей ВСОК-4 в воздушной плазме при массовой доле воздушного плазменного теплоносителя 74 %.



(а) (б)

Рис. 1. Равновесный состав газообразных (а), конденсированных (б) продуктов плазменной обработки ВСОК «ТФН – ацетон» в воздушной плазме (74 % воздух : 26 % ВСОК)

Из анализа равновесных составов следует, что при массовой доле воздушного плазменного теплоносителя 74 % основными газообразными продуктами плазменной обработки ВСОК-4 при температурах до 1500 К являются N_2, CO_2 и H_2O. При температурах до 800 К основными продуктами являются фториды никеля в конденсированной фазе. При температурах 800-2000 К образуется требуемый целевой продукт в виде никеля в конденсированной фазе. Отсутствие сажи C(c), CO, NO, NO_2 и HCl указывает на то, что процесс плазменной обработки ВСОК-4 идёт в экологически безопасном режиме. Повышение доли воздуха приводит к формированию нецелевого оксида никеля в конденсированной фазе.

На рисунке 2 графически представлено влияние температуры и состава ВСОК на удельные энергозатраты на процесс их обработки в воздушной плазме.

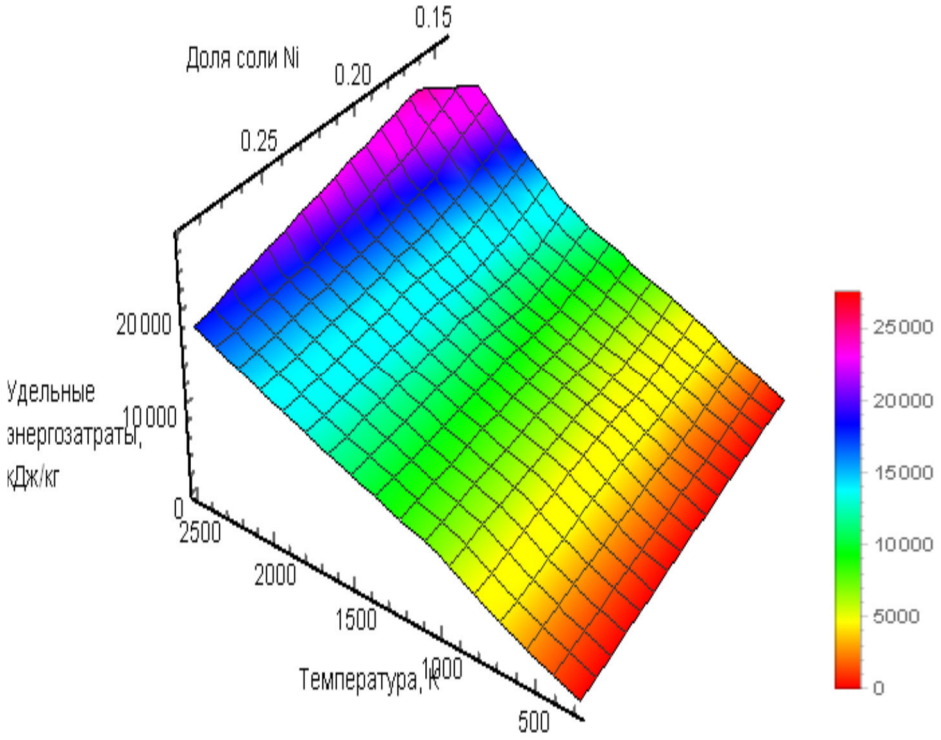


Рис. 2. Влияние температуры и состава ВСОК на удельные энергозатраты на процесс их плазменной обработки в воздушной плазме

С учётом полученных результатов могут быть рекомендованы для практической реализации процесса плазменной обработки никельсодержащих горючих ВСОК, содержащих ТФН, в воздушной плазме следующие оптимальные режимы:

- состав ВСОК-4 (55 % ТФН : 30 % Ацетон);
- массовое отношение фаз (74 % воздух : 26% ВСОК-4);
- интервал рабочих температур (1500±100) К.

Результаты проведенных исследований могут быть использованы для создания энергоэффективной технологии получения порошков никеля для производства бетавольтаических батарей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Джероуэн Куэнен. Производство никеля. ЕМЕП/ЕАОС, 2009.
2. Кучелев А.П., Ремин Г.В., Руднев А.И., Соснин Л.Ю., Чельцов А.Н. Особенности центробежного получения высокообогащенного изотопа никель-58. 5-я всероссийская научная конференция «Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул»: сборник докладов. г. Звенигород, 2000. С. 71-75.
3. Бернадинер М.Н., Шурыгин А.П. Огневая переработка и обезвреживание промышленных отходов. – М.: Химия, 1990. – 304 с.
4. Шурыгин А.П., Черненко Н.А., Бернадинер М.Н.// Химическая промышленность, 1975. №8. С 28-31.

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ОЦК И ГЦК РЕШЕТОК МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

Тхи Ми Хуэ, Цзы Вэньян

Научный руководитель: ассистент каф. ОФ ФТИ, к.ф.-м.н. Н.В. Чистякова

Томский политехнический университет,

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

E-mail: chistyakovanv@tpu.rumailto:rodeo_88@mail.ru

MOLECULAR DYNAMIC SYMULATION STRUCTURE AND PROPERTIES OF BBC AND FCC LATTICES

Tran Thi My Hue, Ji Wenyang

Scientific Supervisor: assistant of General Physics Department, Dr. N.V. Chistyakova

Tomsk Polytechnic University, 634050, Russia, Tomsk, Lenin str., 30

E-mail: chistyakovanv@tpu.rumailto:rodeo_88@mail.ru

***Abstract**. The atoms interaction mechanism are necessary to know for modeling structure and behavior of the matter. Molecular dynamic simulation is used for describing interaction between atoms in the matter. The total field energy at an arbitrary point in space is determined as the sum of pair interaction energy for describing the energy of the atomic system. The reference structures of bcc (base centered cubic) and fcc (face centered cubic) are obtained and some their properties are calculated.*

Компьютерное моделирование материалов и их свойств активно развивается вместе с информационными технологиями и в настоящее время является важным инструментом для научных исследований. Существует большое количество различных методик моделирования. Каждая из них обладает своими преимуществами и недостатками. Например, описание вещества с помощью уравнений динамики сплошной среды позволяет рассмотреть образца любого размера и провести расчет в любом временном интервале. Однако этот подход не учитывает атомарную структуру вещества. Среди методов, рассматривающих вещество на атомном уровне, можно выделить первопринципные расчеты, метод молекулярной динамики и метод Монте-Карло. В настоящей работе, для описания структуры и поведения вещества выбран метод молекулярной динамики.

Метод молекулярной динамики.В методе молекулярной динамики (ММД) взаимодействие между атомами структуры описывается с помощью второго закона Ньютона:

$$m_i \vec{a}_i = \sum_{j \neq i} \overline{F_j}$$

Сила, действующая на каждый атом, определяется как сумма сил, действующих на этот атом со стороны всех соседних. Сила, действующая на i-й атом со стороны любого соседнего атома определяется с помощью потенциала взаимодействия – специальной функции, которая определяет энергию взаимодействия двух атомов в зависимости от расстояния между ними. Кроме того, для решения уравнения (1) необходимо задать начальную структуру (тип и положение атомов) и граничные условия.

В результате получаем систему дифференциальных уравнений. В настоящее время, существует несколько известных программ, реализующих численное решение таких систем. В настоящей работе используется программа XMD [1].

Потенциалы взаимодействия.Определение потенциала межатомного взаимодействия для молекулярно- динамических расчетов достаточно сложная задача. Существует несколько подходов к решению этой задачи.

Метод погруженного атома был предложен Доу и Баскесом в 1987 г. [2] и нашел широкое применение для моделирования вещества на атомарном уровне.

МПА основан на теории функционала плотности. Эта теория заключается в следующем. Как известно, все тела состоят из атомов, атомы из ядер и электронов. Именно распределение зарядов ядер и электронов образует электрическое поле, которое отвечает за структуру вещества и процессы происходящие в нем. Самый глубокий уровень описания электронов - волновая функция электрона. Волновая функция зависит от координат в пространстве. Квадрат волновой функции определяет вероятность нахождения электрона в данной области.

Для определения состояния всех электронов в твердом теле, необходимо определить волновую функцию, которая зависит от координат всех ядер и всех электронов твердого тела. Даже микроскопическое твердое тело содержит очень большое количество атомов (примерно) и определить для него такую волновую функцию практически невозможно. Хоэнберг и Кон, в 1964 году предложили более простой способ описания многоэлектронной системы. Они доказали теорему, утверждающую, что состояние электронов в многоэлектронной системе можно описать с помощью функции одной переменной. Эта переменная называется плотность электронного заряда и сама является функцией координат.

В методе МПА энергия одного атома в атомарной структуре определяется выражением:

$$E_i = F(\rho) + \frac{1}{2}\sum_j \varphi_j$$

$$\rho_i = \sum_j \rho_j$$

Здесь F - функция погружения, ρ_i - плотность электронов в узле i, φ - энергия парного взаимодействия.

Таким образом, энергия каждого атома системы определяется как сумма энергий парного взаимодействия данного атома с остальными атомами системы плюс функция погружения. Именно функция погружения отличает МПА от парного потенциала. Эта функция зависит от суммарной электронной плотности всех атомов, кроме одного атома для которого рассчитывается энергия. Таким образом, для нахождения полной энергии атома, необходимо определить три функции - энергию парного взаимодействия, электронную плотность и функцию погружения. Обычно, для каждой задачи эти функции определяются индивидуально. Функции можно получить на основе квантовомеханических расчетов или путем подбора различных аппроксимационных формул. Параметры таких формул подгоняются под экспериментальные данные.

Расчет.Параметры, приведенные в таблице 1, рассчитаны с помощью метода молекулярной статики. В этом методе расчет уравнений движения в программе молекулярной динамики проводится при нулевых температуре и внешнем давлении. При таких условиях происходит релаксация решетки – образование структуры с минимальной энергией, в которой все атомы занимают равновесные положения

в узлах решетки. В этих условиях программа выдает значение энергии идеальной кристаллической решетки, параметра решетки, энергию решетки, содержащей вакансию и дивакансию. Энергию образования вакансии можно вычислить по формуле

$$E_v = N * (\varepsilon - \varepsilon_0)$$

Где: N- количество атомов в решетке, ε - энергия решетки на атом при отсутствии вакансии, ε_0 - энергия решетки на атом при существовании вакансии. Энергия образования дивакансии определяется по формуле

$$E_{2v} = N * (\varepsilon - \varepsilon_0)$$

Где: N- количество атомов в решетке, ε - энергия решетки на атом при отсутствии вакансии, ε_0 - энергия решетки на атом при существовании вакансии. Результаты расчетов близки по значения к полученным другими методами расчета и экспериментальным данным приведенным в [4].

Таблица1

Параметры ОЦК и ГЦК структур для Pd, Ni, Cu, Fe

Металл	Энергия решетки на атом, эВ/ат.	Параметр решетки, ангстрем	Энергия образования вакансии, эВ	Энергия образования дивакансии, эВ
Pd	-3.912	3.874	-	-
Ni	-4.450	3.520	1.631	3.036
Cu	-3.534	3.616	1.308	2.468
Fe	-4.967	2.866	1.895	3.607

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Программа XMD [Электронный ресурс].- режим доступа: xmd.sourceforge.net
2. M.S. Daw and M.I. Baskes. Embedded-atom method: Derivation and application to imrurities and other defects in metals. Phys Rev B29, 6443 (1984)
3. Sheng H.W, Kramer M. J., Cadien A., Fujita T. and Chen M.W. Highly optimized embedded - atom-method potentials for fourteen fcc metals. Phys. Rev. B.-2011.- 83.- P. 134118
4. Немирович-Данченко Л.Ю., Липницкий А.Г., Кулькова С.Е. Исследование вакансий и их комплексов в металлах с ГЦК-структурой // ФТТ. – 2007.– Т. 49. – Вып. 6. – С. 1026–1032

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕХАНОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ

Г.Е. Уцын, Т.В. Фурса

Научный руководитель: профессор, д.т.н. Т.В. Фурса

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: uge23@rambler.ru

MATHEMATICAL MODELING MECHANOELECTRICAL PROCESSES IN DIELECTRIC MATERIALS

G.E. Utsyn, T.V. Fursa

Scientific Supervisor: Dr. T.V. Fursa

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: uge23@rambler.ru

Abstract. *A new approach to the analysis of the results of experimental data of non-destructive control, based on the effect mechanoelectrical transformation. The results of mathematical modeling of wave process in an environment with a given geometrical size. The results of mathematical modeling mechanoelectrical transformations. The results of the comparative analysis.*

Проблема диагностики усталостных разрушений и внутренних дефектов принадлежит к числу приоритетных направлений развития науки и техники. Решение задач, возникающих в связи с этим, становится возможным с созданием нового математического аппарата для описания параметров конструкций в условиях эксплуатации. Это связано с накоплением и структуризацией знаний в области дефектоскопии, с постановкой и обработкой лабораторных и натурных экспериментов, с созданием новых приборов диагностики. В основе существующих методов дефектоскопии лежит исследование физических свойств материалов при воздействии на них рентгеновских, инфракрасных, ультрафиолетовых и гамма-лучей, радиоволн, ультразвуковых колебаний, магнитного и электростатического полей и др.

Разработка новых методов неразрушающего контроля особенно актуальна для таких материалов как бетон, в связи с широким его применением в промышленном и гражданском строительстве. Существующие методы для диагностики состояния бетона, содержащего арматуру, зачастую требуют громоздкого оборудования и длительное время обработки результатов [1,2]. Разрабатывается метод, позволяющий повысить надежность дефектоскопии в области определения качества контакта основного материала и арматуры при использовании явления акустоэлектрических преобразований в гетерогенных диэлектрических материалах при импульсном возбуждении. Предыдущие исследования показали перспективность метода [3].

В Томском политехническом университете ведутся разработки неразрушающих методов контроля на основе явления механоэлектрических преобразований. Точность разрабатываемого метода может быть

повышена если использовать результаты математического моделирования процессов, происходящих в образце при его нагружении импульсной нагрузкой.

Электрический сигнал из гетерогенных диэлектрических материалов представляет собой ток смещения, возникающий при деформации и смещении источником механоэлетрических преобразований акустической волной, формирующейся в образцах конечных размеров при импульсном механическом возбуждении. Ток смещения определяется потоком вектора электрической индукции через некоторую поверхность:

$$\mathbf{I}_{sm} = \int_S \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} dS$$

В общем виде вектор ***D*** электрической индукции диполя, расположенного на расстоянии ***r*** от рассматриваемой точки поля, определяется выражением:

$$\mathbf{D} = \frac{3(\mathbf{P} \cdot \mathbf{n})\mathbf{n} - \mathbf{P}}{r^3}$$

где ***n*** - единичный вектор в направлении ***r.***

Заряд (q), возникающий при деформации пьезоэлементов, определяется через пьезомодуль (d) и силу (F) как $q=d \cdot F$.

При небольшой силе удара механическое напряжение связано с деформацией законом Гука:

$$\sigma = E \frac{\Delta L}{L},$$

где σ – напряжение; E – модуль Юнга; ΔL – абсолютное перемещение на интервале длины L.

Проведя необходимые расчеты получено, что ток смещения для одиночного пьезоэлектрического источника равен:

$$I_{sm}(t) = \frac{d \cdot S \cdot E}{4\pi \cdot L} \cdot l \int_{S_d} \frac{V(t)}{r^3} \left(\frac{3h^2}{r^2} - 1 \right) dS_d$$

где V - скорость смещения; r – расстояние от источника механоэлектрических преобразований до электрического приемника h – глубина расположения источника, S_d - площадь приемного электрического датчика.

Численной алгоритм основан на методе Рунге-Кутта, с использованием схемы типа Мак-Кормака. Схема второго порядка Мак-Кормака пригодна для сквозного счета ударных волн, поскольку данный метод позволяет численно определить положение и интенсивность ударных волн без использования в явной форме соотношений на поверхности ударной волны. На основе этих исследований ведется разработка неразрушающих методов контроля структурных и механических характеристик гетерогенных материалов. Хорошее соответствие характера изменения теоретических и экспериментальных данных является свидетельством перспективности использования моделирования в задачах неразрушающего контроля. На основе полученных результатов могут быть развиты новые дополнительные возможности неразрушающего контроля дефектности путем решения обратных задач.

С использованием построенной математической модели был выполнен анализ процессов распространения упругих волн в образце при импульсном механическом воздействии. В связи с тем, что электромагнитный отклик формируется за счет воздействия упругой волны на пьезоисточники, вместе с

затуханием волнового процесса наблюдается затухание отклика. Полное затухание для образца размерами 100x100x100 мм3 наблюдается примерно к моменту 10-15 мс от начала возбуждения. Присутствует и фоновая составляющая.

На рис. 1. приведены начальные участки экспериментального и расчетного сигналов из гипсопесчаного образца.

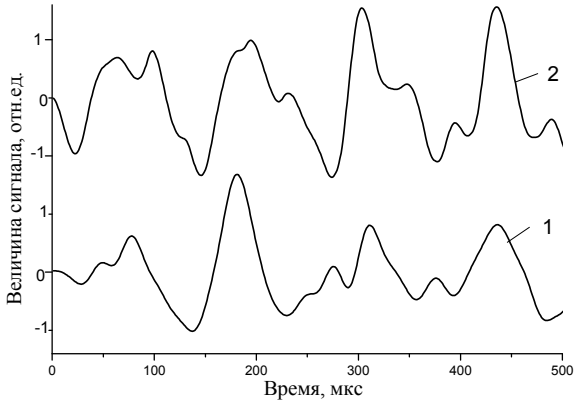


Рис. 1. Электромагнитный отклик на ударное возбуждение гипсопесчаной модели (1) и рассчитанный сигнал (2)

На основе полученных результатов будет разработан новый подход анализа данных для неразрушающего контроля, основанного на явлении механоэлектрических преобразований. Построенная модель позволяет не только смоделировать волновой процесс, но и получить электромагнитный отклик. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности метода неразрушающего контроля, основанного на явлении механоэлектрических преобразований.

Работа выполнена в рамках Государственного задания «Наука»

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Martínez I., Andrade C. Examples of reinforcement corrosion monitoring by embedded sensors in concrete structures. - Cement and Concrete Composites, 2009, 31, – p. 545 – 554.
2. Hakan Yalciner., Ozgur Eren, Serhan Sensoy. An experimental study on the bond strength between reinforcement bars and concrete as a function of concrete cover, strength and corrosion level - Cement and Concrete Composites, 2012, 42, – p. 643 – 655.
3. Фурса Т.В., Осипов К.Ю., Данн Д.Д. Разработка неразрушающего метода контроля прочности бетона с дефектной структурой на основе явления механоэлектрических преобразований. - Дефектоскопия, 2011, № 5, – С. 39 – 47.

ВЛИЯНИЕ γ- СТЕРИЛИЗАЦИИ НА СМАЧИВАЕМОСТЬ И ЗНАЧЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ ТМ ПОСЛЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ АТМОСФЕРНОЙ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ

Е.О. Филиппова
Научный руководитель – профессор, д.ф-м.н. В.Ф. Пичугин
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: katerinabosix@mail.ru

INFLUENCE OF γ- STERILIZATION ON THE PET TRACK MEMBRANES WETTING PROPERTIES AND SURFACE ENERGY AFTER LOW TEMPERATURE ATMOSPHERIC PLASMA TREATMENT

E.O. Filippova
Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.F. Pichugin
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: katerinabosix@mail.ru

***Abstract**. The research work illustrated the results of the sterilization influence on the track membrane surface changes after plasma modification. The results showed that sterilization didn't change the contact angle and surface energy.*

Полиэтилентерефталат (ПЭТФ) является одним из наиболее часто применяющихся полимеров, широко зарекомендовавший себя в качестве материала для изготовления трековых мембран (ТМ). Так как величина его поверхностной энергии мала (~32 мДж/м2) [1], то его поверхностные свойства, такие как степень гидрофильности не всегда удовлетворяют необходимым требованиям. Особенно это важно в случае его использования в качестве биомедицинского имплантата, в связи с чем приходиться использовать различные методы модификации поверхности материалов, в том числе плазмо-химические методы. Однако необходимо учитывать, что методы стерилизации, используемые в медицинской практике, могут существенно менять полученные после модификации поверхностные свойства материала, такие как смачиваемость и значение поверхностной энергии.

Цель исследования – рассмотреть влияние γ-стерилизации на смачиваемость и значение поверхностной энергии ТМ после воздействия атмосферной низкотемпературной плазмы.

Материалы и методы исследования. Трековые мембраны из ПЭТФ были получены путем облучения полимерной пленки пучком ионов $^{40}Ar^{+8}$ с максимальной энергией 41 МэВ. Щелочное травление осуществлялось в водном растворе NaOH с 1.5 N концентрацией при температуре 77±5°C, в результате чего были получены мембраны с диаметром пор 0,55 мкм плотностью $5*10^6$ пор/см^2. Для определения размеров и поверхностной плотности пор в трековых мембранах использовались изображения поверхности мембран, полученные при помощи электронного микроскопа Hitachi S3400N Type II.

Модификация поверхности трековых мембран проводилась с использованием экспериментальной установки атмосферной низкотемпературной плазмы. Для стерилизации мембран использовали статическое гамма-излучение радионуклида ^{60}Co. Облучение проводили на установке «Исследователь» с цилиндрической рабочей камерой. Неоднородность мощности дозы (неоднородность дозного поля) в пределах аттестованного объема рабочей камеры диаметром 150 мм и высотой 240 мм не превышала 10%. Аттестация дозного поля проводилась по кремнию путем использования набора термолюминесцентных дозиметров. Уровень воздействия гамма-излучения задавался временем облучения и характеризовался экспозиционной дозой Gy(Si) и соответсвовала 1 кГр. Углы смачивания деионизованной воды (θ_w°) и глицерина (θ_g°) измерялись методом сидячей капли при комнатной температуре 25±2°C с помощью прибора «KRÜSS Easy Drop DSA 20» и специального программного обеспечения, точность измерения ± 0,1°. Контактный угол смачивания определялся на 1, 3, 7, 14, 21 сутки после стерилизации исходных и модифицированных плазмой образцов. Полная поверхностная энергия (σ_s) рассматривалась в рамках модели Оуэнса-Вендта [3], как суперпозиция дисперсионной (σ_s^d) и полярной (σ_s^p) составляющих, которые вычислялись по методу Оуэнса-Вендта-Рабел-Кэлби (ОВРК) [3].

Результаты и обсуждения. На рисунке 1 представлено типичное электронно-микроскопическое изображение элемента поверхности мембраны.

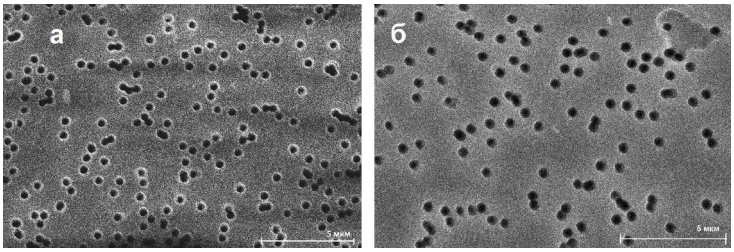


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение трековой мембраны: исходный образец (а) и после гамма-стерилизация (б)

Результаты измерения контактного угла смачивания показали, что среднее значение контактного угла = 72,0º. Воздействие на поверхность ТМ атмосферной низкотемпературной плазмы приводит к резкому возрастанию степени гидрофильности поверхности, краевой угол смачивания уменьшился на 40º – 43º (56%), среднее значение ɵ = 29º.

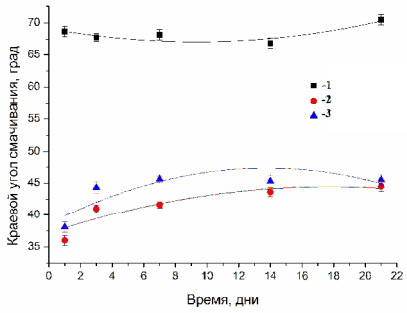


Рис. 2. Зависимость величины краевого угла смачивания трековой мембраны после плазменного воздействия и гамма стерилизации от времени хранения. Линии: 1- исходные; 2 - плазменное воздействие 60 секунд; 3 – плазменное воздействие 30 секунд.

Результаты исследования влияния плазменной обработки и γ-облучения на величину смачивания ТМ представлены на рисунке 2, из которого видно, что стерилизация ТМ γ- излучением радионуклидов ^{60}Co влияет на величину угла смачивания поверхности исходной ТМ крайне незначительно, а хранение образцов в течение 22 суток также не приводит к каким-либо заметным изменениям контактного угла. γ-стерилизация плазменно-модифицированных образцов ТМ не оказывает заметного влияния на величину контактного угла в сравнении со значениями нестерилизованных плазменно-обработанных образцов. Динамика изменения угла смачивания последовательно плазменно-модифицированных и γ-стерилизованных ТМ в зависимости от времени хранения показывает некоторое увеличение контактного угла (на 10º -12º и составляет при дозе 1 kGy ϴ = 44,5º) в первые три дня хранения. Дальнейшее хранение не приводит к заметному его изменению в течение последующих 20 дней.

Воздействие плазмы на ТМ приводит к значительному, более чем в 4 раза, увеличению поверхностной энергии, причем это увеличение связано с ростом полярной составляющей σ_s^p полной энергии и составляет 131,53 мДж/м^2 (время обработки плазмой 30 секунд). Последующее γ - облучение плазменно-модифицированных ТМ дозой 1 кГр незначительно уменьшает поверхностную энергию до 110,3 мДж/м^2. Следует отметить, что вклад дисперсионной составляющей в полную поверхностную энергию плазменно-обработанных образцов как до, так и после стерилизации не превышает 7%.

Таким образом, воздействие плазмы приводит к резкой гидрофилизации поверхности ТМ, что выражается в снижении значений краевого угла смачивания. Последующий процесс стерилизации не фактически не влияет на величины ϴ и полной энергии поверхности исходных (не обработанных плазмой) образцов и плазменно-модифицированных мембран.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Миронюк А.В., Придатко А.В., Сиволапов П.В., Свидерский В.А. Особенности оценки смачивания полимерных поверхностей // Технологии органических и неорганических веществ, Восточно-Европейский журнал передовых технологий ISSN 1729-3774 1/6 (67). – 2014 С. 23 – 26.
2. Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Вводный том IV/Под ред. В.Е. Фортова М.: Наука. – 2000. – 386 с.
3. Owens, D. Estimation of the Surface Free Energy of Polymers // D. Owens, R. Wendt // J. Appl.Polym. Sci. – 1969. – № 13. – P. 1741-1747.

ИССЛЕДОВАНИЕ СМАЧИВАЕМОСТИ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН ИЗ ПЭТФ ПОСЛЕ МОДИФИКАЦИИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ АТМОСФЕРНОЙ ПЛАЗМОЙ

Е.О. Филиппова
Научный руководитель – профессор, д.ф-м.н. В.Ф. Пичугин
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: katerinabosix@mail.ru

STUDY OF PET TRACK MEMBRANES WETTING PROPERTIES AFTER MODIFICATION BY LOW TEMPERATURE ATMOSPHERIC PLASMA

E.O. Filippova
Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.F. Pichugin
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: katerinabosix@mail.ru

***Abstract**. The research work illustrated the results of track membrane surface changes after plasma modification. The results showed that plasma treatment of membrane surface increased polar groups whereupon the contact angle decreased.*

Полиэтилентерефталат (ПЭТФ) является одним из наиболее часто применяющихся полимеров. Так как величина его поверхностной энергии мала (~32 мДж/м2) [1], то его поверхностные свойства, такие как степень гидрофильности не всегда удовлетворяют необходимым требованиям. Особенно это важно в случае его использования в качестве биомедицинского имплантата. Одним из наиболее перспективных и современных методов модификации поверхности полимерных материалов, в том числе трековых мембран, является воздействие низкотемпературной плазмы, которое позволяет изменять свойства поверхности полимеров в достаточно широких пределах [2] и варьировать параметры смачиваемости.

Цель исследования – изучить изменения полярных свойств и величины краевого угла смачивания трековых мембран из ПЭТФ после воздействия низкотемпературной атмосферной плазмы.

Материалы и методы исследования

Трековые мембраны из ПЭТФ были получены путем облучения полимерной пленки пучком ионов $^{40}Ar^{+8}$ с максимальной энергией 41 МэВ. Щелочное травление осуществлялось в водном растворе NaOH с 1.5 N концентрацией при температуре 77±5°C, в результате чего были получены мембраны с диаметром пор 0,55 мкм плотностью $5*10^6$ пор/см^2.

Модификация поверхности трековых мембран проводилась с использованием экспериментальной установки атмосферной низкотемпературной плазмы (Томский политехнический университет) со следующими характеристиками. Барьерный разряд осуществлялся с помощью специально разработанного источника холодной плазмы. Напряжение было равно 25 кВ, частота - 5 кГц. Плотность мощности составляла величину 2 Вт/см^2. Температура поверхности не превышала 40°C.

Углы смачивания деионизованной воды (θ_w°) и глицерина (θ_g°) измерялись методом сидячей капли при комнатной температуре 25±2°C с помощью прибора «KRÜSS Easy Drop DSA 20» и специального программного обеспечения, точность измерения ± 0,1°. Контактный угол смачивания определялся на 1, 3, 7, 14, 21 сутки после воздействия плазмы. Одной из характеристик поверхностных свойств материала является свободная поверхностная энергия. Полная поверхностная энергия (σ_s) рассматривалась в рамках модели Оуэнса-Вендта [3], как суперпозиция дисперсионной (σ_s^d) и полярной (σ_s^p) составляющих, которые вычислялись по методу Оуэнса-Вендта-Рабел-Кэлби (ОВРК).

$$\frac{\sigma_l \cdot (\cos\theta + 1)}{2\sqrt{\sigma_l^d}} = \frac{\sqrt{\sigma_l^p}}{\sqrt{\sigma_l^d}} \cdot \sqrt{\sigma_s^p} + \sqrt{\sigma_s^d} \qquad (1)$$

ОВРК метод позволяет с высокой степенью точности оценить значение поверхностной энергии полимерных материалов [4]. Образцы после воздействия плазмы хранились на воздухе, после воздействия γ - излучения – в специальных пакетах для стерилизации.

Результаты и обсуждения

Результаты измерения контактного угла смачивания показали, что исходная поверхность трековой мембраны из ПЭТФ обладает слабо выраженной гидрофильностью, среднее значение контактного угла θ = 72,0°. Воздействие на поверхность ТМ атмосферной низкотемпературной плазмы приводит к резкому возрастанию степени гидрофильности поверхности, краевой угол смачивания уменьшился на 40° – 43° (56%), среднее значение θ = 29°.

Динамика измерения краевого угла смачивания от времени хранения при комнатной температуре показала (см. рис. 1) заметный рост величины контактного угла (~ 77 %) в течение первых трех дней хранения. В течение последующего времени хранения величина контактного угла практически не менялась (см. рис. 1), т.е. степень гидрофилизации поверхности сохранялась.

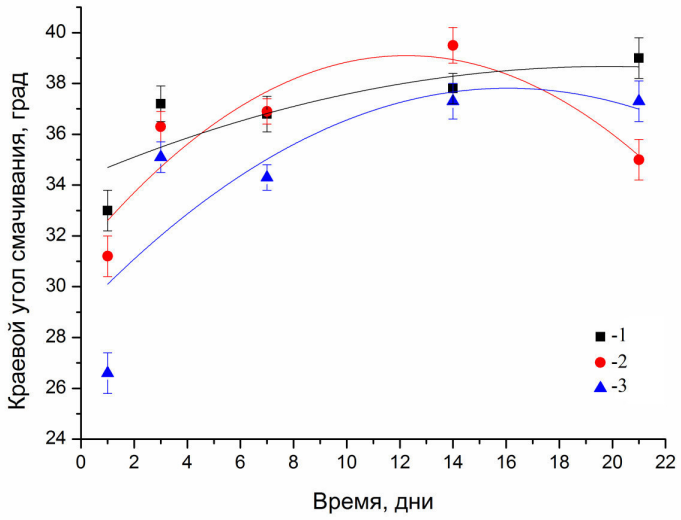


Рис. 1. Зависимость величины краевого угла смачивания трековой мембраны, модифицированной плазменной обработкой от времени хранения.

Кривые: 1 – плазменная обработка 30 секунд, 2 – плазменная обработка 60 секунд, 3 – плазменная обработка 90 секунд.

Поверхность ПТЭФ трековой мембраны является сильнополярной, полярность $p = 0.8$. Воздействие плазмы на ТМ приводит к значительному, более чем в 4 раза, увеличению поверхностной энергии, причем это увеличение связано с ростом полярной составляющей σ_s^p полной энергии. Следует отметить, что вклад дисперсионной составляющей σ_s^d в полную поверхностную энергию не превышает 7%.

При воздействии плазмы, возможно, происходит деструкция полимерных цепей на поверхности преимущественно в аморфной фазе, подверженной окислению. Авторы [5, 6] полагают, что наиболее вероятен разрыв связи С-О (энергия связи 376 кДж/моль) и С-С (энергия связи 335 КДж/моль). Появившиеся карбоксильные группы в местах разрыва химических связей определяют гидрофилизацию поверхности мембран. Образованные при этом радикалы нестабильны и в результате вторичных реакций образуются, например, концевые карбоксильные группы. Все эти изменения связаны с процессами реорганизации полимерных цепей при плазменном воздействии в результате разрыва химических связей в них, сшивки и формирования новых связей на поверхности ТМ [7].

Таким образом, воздействие низкотемпературной атмосферной плазмы на поверхностные свойства трековых мембран из ПЭТФ приводит к деструкции полимерных цепей на ее поверхности и их реконструкции, обусловленной окислительно-восстановительными химическими реакциями, протекающими в результате плазменного воздействия и приводящими к уменьшению величины контактного угла и увеличению числа полярных функциональных групп в тонком приповерхностном слое ТМ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. В. Миронюк, А. В. Придатко, П.В. Сиволапов, В.А. Свидерский Особенности оценки смачивания полимерных поверхностей// Технологии органических и неорганических веществ, Восточно-Европейский журнал передовых технологий ISSN 1729-3774 1/6 (67) 2014 С. 23 – 26.
2. Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Вводный том IV / Под ред. В.Е. Фортова М.: Наука. 2000. 386 с.
3. Owens, D. Estimation of the Surface Free Energy of Polymers / D. Owens, R. Wendt// J. Appl.Polym. Sci. – 1969. – № 13. – P. 1741-1747.
4. Carre, A. Polar interactions at liquid/polymer interfaces / A. Carre// J. Adhesion Sci. Technol. – 2007. – Vol. 21, № 10. – P. 961-981.
5. Kravets L.I., Dmitriev S.N., Sleptsov V.V., Elinson V.M.//Surf.Coat.Technol.2003.V. 174-175.P.821.
6. Головятинский С.А. Модификация поверхности полимеров импульсной плазмой атмосферного давления / С.А. Головятинский «Вестник Харьковского университета», № 628, 2004, с. 80-86.
7. Chiper A., Apetroaiei N., Popa G., Optoelectron J.. Adv. Mater., 7(5), 2005. P. 2561.

ВЛИЯНИЕ ВНЕШНЕГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЙ ОТКЛИК ТЕКСТУРОВАННОГО МАГНИТНОГО МАТЕРИАЛА

К.О. Фролов

Научный руководитель: доцент, к. ф.- м. н. О.А. Доценко

Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: FrolovKirill.O@yandex.ru

EFFECT OF AN EXTERNAL MAGNETIC FIELD ON THE ELECTROMAGNETIC RESPONSE OF THE MAGNETIC MATERIAL WITH TEXTURE

K.O. Frolov

Scientific Supervisor: Associate professor, candidate of science O.A. Dotsenko

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: FrolovKirill.O@yandex.ru

Abstract. *The frequency dependences of the transmission and reflection coefficients of composite based on* $Ba_3Co_{2,4}Fe_{23,2}O_{41}$ *ferrite with hexagonal crystalline structure are given. Coaxial method was used to measure at the frequency range 0.01–18 GHz. It is shown that to obtaining of composite with optimal electromagnetic characteristics the static magnetic field is equal 4.1 mT.*

Рост уровня развития современной науки и техники опережает теоретические разработки по получению новейших материалов для промышленного комплекса. Наибольший дефицит материально-производственной базы наблюдается в радиотехнической промышленности. Уже в конце 20-го века было ясно, что создание новых структурных и функциональных радиоматериалов, так необходимых для дальнейшего развития всей радиотехнической промышленности, отстает от растущего спроса на новые, высокотехнологичные материалы. [1 – 2]

Материалы с управляемыми электромагнитными свойствами имеют большой потенциал для дальнейшего развития радиоэлектроники. Одними из представителей данного класса являются ферро- и ферримагнитные материалы [3, 4]. На электромагнитные свойства данных материалов очень большое влияние оказывают внешние электрические и магнитные поля. Это свойство позволяет использовать ферриты в качестве активной фазы при производстве композиционных материалов. Воздействие внешнего магнитного поля на ферритовые композиционные материалы, в процессе их изготовления, позволяет контролировать анизотропные свойства получаемой структуры и управлять электромагнитными характеристиками.

В настоящее время единственным способом получения информации об электромагнитных характеристиках магнитных материалов на сверхвысоких частотах является их экспериментальное исследование. В данной работе представлены частотные зависимости коэффициентов отражения и прохождения от образцов полимерного композиционного многослойного материала на основе гексаферрита состава $Ba_3Co_{2,4}Ti_{0,4}Fe_{23,2}O_{41}$. Образцы для измерения представляли собой тороиды, из

которых для измерения коаксиальным методом собиралась многослойная структура (рис. 1). Коэффициенты отражения и прохождения измерялись коаксиальным методом в диапазоне частот 0.01 – 18.0 ГГц с использованием векторного анализатора Р2М-18 фирмы Микран.

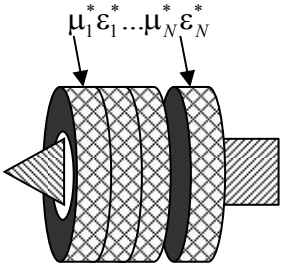


Рис. 1 Структура исследуемого образца

Экспериментальные образцы были изготовлены по технологии, описанной в работе [5]. Смесь для изготовления экспериментальных образцов состояла из ферритового наполнителя, изготовленного по стандартной керамической технологии [2] и связующего – эпоксидного клея марки ЭДП-20. Она наливалась в четыре идентичные формы, которые помещались в установку для текстурования магнитных полимерных материалов [5], в которой каждый из образцов, в процессе полимеризации, находился в постоянном магнитном поле. Характеристики полученных образцов приведены в Таблице 1.

Таблица 1

Описание экспериментальных образцов

	Состав образцов	*Массовая пропорция*	*Толщина образцов, мм*	Напряженность внешнего магнитного поля, мТл
1	Z-гексаферрит + ЭДП - 20	65:35	1.095	4.1
2			1.120	6.1
3			1.195	8.1
4			1.120	10.2

Результаты измерения коэффициентов отражения от многослойного материала, находящегося на металле, представлены на рисунках 2 и 3. Коэффициент прохождения, измеренный по схеме «на проход», представлен на рисунке 4.

Из полученных результатов (рис. 2 и 3) видно, что порядок расположения слоев практически не влияет на получаемый результат. Наиболее широкополосным поглотителем электромагнитного излучения стал материал, полученный из образцов 4, 3, 2 (рис. 3, круглые точки). Полоса поглощения по уровню минус 10 дБ находится в диапазоне от 5,5 ГГц до 11 ГГц. Пик поглощения на уровне -42 дБ был получен для конструкции, состоящей из образцов 4, 3, 2, 1 (рис. 3, треугольные точки).

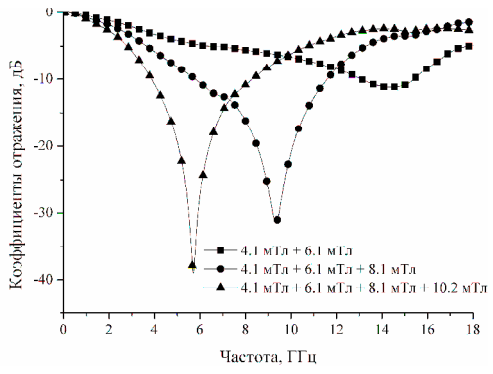


Рис. 2. Частотная зависимость коэффициента отражения для слоев 1, 2, 3, 4.

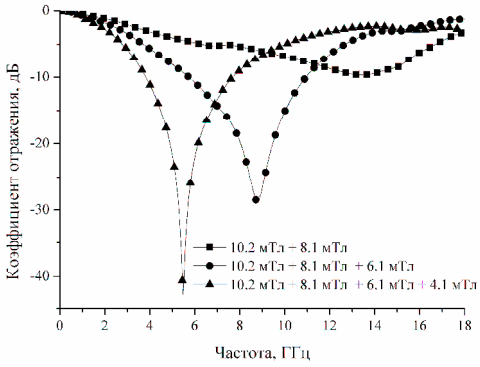


Рис. 3. Частотная зависимость коэффициента отражения для слоев 4, 3, 2, 1.

Исследование коэффициента прохождения образцов материала показало следующее. Наибольшие уровень и ширина спектрального поглощения получена у материала из слоев 4, 3, 2, 1. Для данного материала область поглощения 50 % мощности находится в диапазоне от 3 ГГц до 16 ГГц.

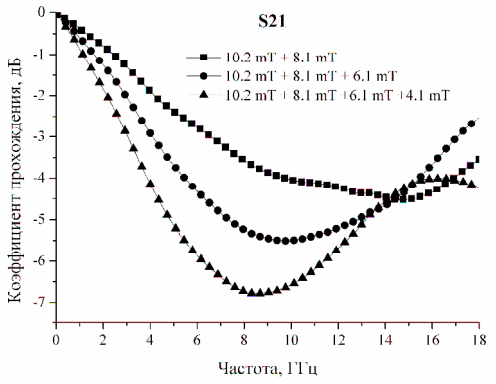


Рис. 4. Частотная зависимость коэффициента прохождения для слоев 4, 3, 2, 1.

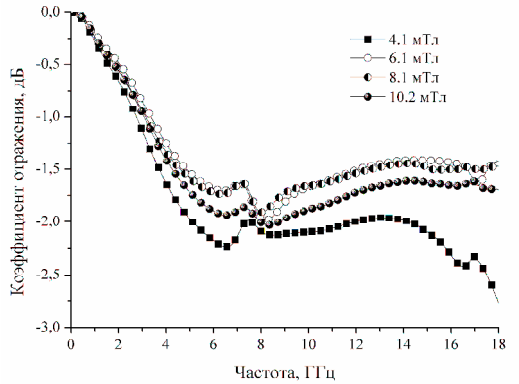


Рис. 5. Частотная зависимость коэффициентов отражения отдельных образцов.

Исследование однослойных материалов (рис. 5) показало, что оптимальная напряженность поля, для получения наибольшего коэффициента поглощения от однослойного материала, составляет 4.1 мТл. Рост величины коэффициента отражения с увеличением величины внешнего магнитного поля указывает на изменение анизотропных свойств материала в процессе полимеризации. При достаточно больших полях, например 10.2 мТл (рис. 5), в материале появляются краевые эффекты из-за неоднородности формирования магнитной фазы внутри полимерной матрицы.

Работа выполнена в рамках Программы повышения конкурентоспособности Национального исследовательского Томского государственного университета. Исследование проводилось в центре коллективного пользования Томского государственного университета «Центр радиофизических измерений, диагностики и исследования параметров природных и искусственных материалов». Благодарим доцента Томского государственного университета В.А. Журавлева за ценные советы и помощь в работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Matisoff B.S., “Handbook of Electronics Packaging Design and Engineering, Van Nostrand Reinhold” New York, 656, 1990.
2. Smit J, Wijn H.P.J. “Ferrites” New York: Wiley, p. 384, 1959.
3. Zhuravlyova Ye. V., Kuleshov G. E., Dotsenko O. A., Ul`yanova O. A. “Electromagnetic response of compositematerials based on ferroelectric/ferrite” IEEE Cat. Nr. CFP 15788 pp. 633-634, 2015.
4. Zhijuan Su, Steven B., Bolin Hu, Yajie C., Vincent G. H. “Magnetic and microwave properties of U-type hexaferrite films with high remanence and low ferromagnetic resonance linewidth” IAP vol. 155, pp. 17A504–1–4, 2014.
5. Wagner D.V., Dotsenko, O.A. “Electromagnetic properties of Z-hexaferrities composites with magnetic texture” // International Conference of Young Specialists on Micro/Nanotechnologies and Electron Devices, EDM. 2014. 6882494, pp. 132-135.

ОЦЕНКА ПРОЧНОСТИ АДГЕЗИИ ПОКРЫТИЯ ГИДРОСИАПАТИТА НА СПЛАВЕ AZ91, ПОЛУЧЕННОГО С ПОМОЩЬЮ ВЧ-МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

А.В. Цапков, Т.М. Мухаметкалиев, М.А. Сурменева
Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н Р.А. Сурменев
Томский Политехнический Университет,
Россия, Томск, ул. Ленина 30, 634050
E-mail: rsurmenev@mail.ru

EVALUATION OF ADHESION STRENGTH OF THE HYDROXYAPATITE THIN COATING ON AZ91 MAGNESIUM ALLOY OBTAINED BY RF-MAGNETRON SPUTTERING

A.V.Tsapkov, T.M. Mukhametkaliyev, M.A. Surmeneva
Scientific Supervisor: associate professor, Dr. R. A. Surmenev
Department of Experimental Physics, Tomsk Polytechnic University, 634050 Tomsk, Russia
E-mail: rsurmenev@mail.ru

***Abstract**. The paper describes the results of adhesion strength of the hydroxyapatite (HA) thin coating deposited on AZ91 magnesium alloy prepared by radio frequency (RF)-magnetron sputtering. It was found that the HA coating has a proper adhesion to the substrate and is destroyed by cohesive mechanism.*

Введение. В настоящий момент в мире активно ведутся исследования по созданию и разработке биосовместимых имплантатов. Благодаря хорошей биосовместимости и механическим свойствам, магний и сплавы на его основе рассматриваются как перспективные биорезорбируемые материалы, применяемые в имплантологии [1]. Высокие показатели механических свойств протеза способны вызывать эффект экранирования напряжения (stress shielding), вызывающий атрофированность костной ткани, что нередко предшествуется болями в поврежденный области. Благодаря обладанию механических свойств близким к человеческой кости, магний позволяет устранять последствия экранирования напряжения, что способствует улучшенной биосовместимости имплантата с костной тканью [2]. Однако, быстрая скорость растворения сплавов магния в физиологической среде человека стала основным ограничением, препятствующим его клиническому применению.

Одной из наиболее важных характеристик биосовместимых покрытий является их прочность сцепления с материалом подложки. Для оценки адгезии покрытий и их физико-механических свойств использовался метод склерометрии, он обеспечивает относительно простое и воспроизводимое количественное, косвенное измерение адгезионной прочности в зависимости от приложенной силы.

Анализ литературы показал, что во многих случаях защитные покрытия на основе гидроксиапатита (ГА) увеличивали коррозионную стойкость металлических биоматериалов. Покрытие из ГА на металлических имплантатах способствует повышению биологической активности имплантатов с живыми тканями [3]. Нанесение защитных керамических покрытий является одним из способов повышения стойкости поверхности магниевого сплава к коррозии.

Известно, что ВЧ-магнетронное распыление позволяет получать покрытия с высокой адгезией к подложке. Целью данной работы было изучение адгезионных свойств покрытия ГА, полученного с помощью ВЧ-магнетронного распыления на подложках магниевого сплава AZ91.

Материалы и методы. Прямоугольные пластины (10x10 мм^2) сплава AZ91, были использованы в качестве подложек для нанесения покрытия ГА методом ВЧ-магнетронного распыления. До нанесения покрытий, образцы подвергались механической полировке (R_a = 85 мкм) и обезжиривались ацетоном. Мишень получали с использованием порошка ГА, полученного методом механохимического синтеза. После этого порошок подвергался прессованию и дальнейшему спеканию. Покрытие ГА получено при мощности 500 Вт и на заземленном подложкодержателе. Рабочее давление аргона в вакуумной камере составляло 0,4 Па.

Толщину пленки оценивали с помощью оптической эллипсометрии («Ellipse1891-SAG»). Толщина пленки составляла 500 ± 50 нм. Скретч тест был использован для оценки прочности сцепления ГА покрытия с магниевым салавом AZ91 («Micro Measure 3D ST-S-AX-0000»). В данном исследовании использовались следующие экспериментальные параметры: линейно возрастающая нагрузка от 0,01 до 2 Н, радиус индентора - 100 мкм, скорость нормального давления 2 Н / мин, длина царапины 7 мм.

Морфология разрушения оценивалась на встроенном оптическом микроскопе. Морфология поверхности и элементный состав покрытий ГА были исследованы на сканирующем электронном микроскопе («Quanta 200 FEG ESEM»), снабженным энергодисперсионным рентгеновским спектрометром (*EDX*), работающим в условиях высокого вакуума (10^{-5} Па).

Результаты и обсуждения. Морфология покрытий приведена на рис. 1. Поверхность покрытия гладкая, плотная, не содержит видимых дефектов, трещин и сколов.

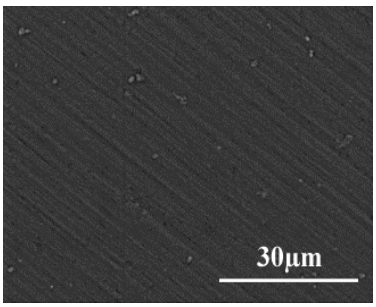


Рис. 1. Изображение покрытия ГА на AZ91 сплаве с помощью сканирующего электронного микроскопа

На начальном этапе пленка не разрушается, однако наблюдается образование нескольких дугообразных трещин, при нагрузке на индентор от 0.01 до 0.58 Н (рис.2, а). Наличие покрытия на подложке подтверждается содержанием кальция и фосфора в полученных EDX спектрах (рис. 2, а). Покрытие начинает существенно разрушаться при нагрузке 1,21 Н (рис.2, б). Процесс разрушения покрытия имеет когезионный характер, что сопровождается образованием дугообразных трещин и небольших сколов при средней нагрузке 1,21 Н. После этого происходит полное отрывание покрытия и деформация подложки при нагрузке 2 Н).

Прочность сцепления покрытия (*F*) можно рассчитать через значение твердости подложки согласно исследованию [4], поэтому прочность сцепления была определена по формуле:

$$F = \frac{H}{\sqrt{\frac{\pi R^2 H - W_c}{W_c}}}$$

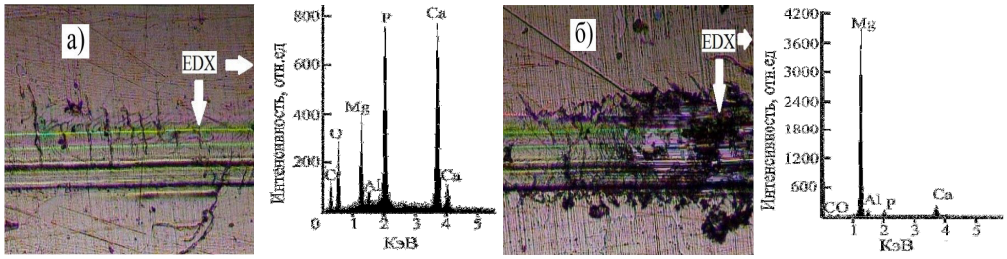


Рис. 2. Изображения царапины, полученные с помощью оптического микроскопа и результаты анализа EDX при нагрузках: 0,58 Н (а), 1.21Н (б)

Здесь H – значение твердости подложки по Бриннелю (кг/мм^2), R – радиус индентора (мкм), W_c – критическая нагрузка при которой происходит разрушение покрытия. Значение твердости по Бриннеллю подложки из магниевого сплава AZ91 является 46кг/мм^2. Радиус индентора составлял 100 мкм. Средняя прочность сцепления между покрытием и подложкой составила 37,6 МПа. Согласно требованиям, указанным в ISO 13779-2: 2008, прочность сцепления покрытий для хирургических имплантатов составляет 15 МПа. Установлено, что покрытие ГА показало высокую прочность адгезии к подложке, необходимую для успешного использования покрытия на поверхности хирургического имплантата. В конце царапины (при максимальной нагрузке) наблюдаются навалы, что свидетельствует о пластичности покрытия. **Заключение.** Установлено, что метод ВЧ-магнетронного распыления позволяет получать ГА покрытия с высокой адгезией к подложке на поверхности магниевого сплава AZ91. Полученные данным методом покрытия имеют однородную структуру без сколов и трещин. Адгезионные свойства были исследованы с помощью метода склерометрии. При нагрузках до 0,58 Н покрытие трескается без отслоения. Нагрузки на индентор, превышающие 0,58 Н, приводят к усилению деформационных процессов в пленке, пик которых приходится на нагрузку 1.21 Н. Расчетная прочность сцепления между подложкой и покрытием ГА составляет 37,6 МПа.

Авторы выражают благодарность за финансовую поддержку Российскому научному фонду (14-13-00274). Также мы благодарны за помощь при формировании ГА покрытий Е.С. Мельникову, проведении адгезионных измерений И.В. Шулепову и О.С. Корневой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чеми А. И., Цивирко Э. И., Черный В. Н. Биорезорбтивные свойства сплавов магния //Травма, –2011. – Т. 3. – С. 144–147.
2. Чеми А. И., Цивирко Э. И., Черный В. Н. Биорезорбтивные свойства сплавов магния //Травма, –2011. – Т. 3. – С. 144–147.
3. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л. Хрисанова О.А. и др. Кальций-фосфатные покрытия на резорбируемых магниевых имплантатах // Вестн. ДВО РАН. 2011. № 5.
4. Berndt C.C. (1989, December). Instrumented tensile adhesion tests on plasma sprayed thermal barrier coating. Materials Engineering, vo11, pp.275-282.

ВЛИЯНИЕ ПОЛЗУЧЕСТИ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СТРУКТУРУ ВЫСОКОЛЕГИРОВАННОГО СПЛАВА НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ

Е.Е. Цедрик, Н. А. Попова, Н. А. Конева, Н.Р. Сизоненко
Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. Е. Л. Никоненко
Томский государственный архитектурно-строительный университет,
Россия, Томск, пл.Соляная, 2, 634003
E-mail: vilatomsk@mail.ru

CREEP EFFECT ON STRUCTURAL AND PHASE CONDITIONS OF NI-AL-BASED SUPERALLOY

E.E.Tsedrik, N.A. Popova, N.A. Koneva, N.R. Sizonenko
Scientific Supervisor: Assistant Professor E.L. Nikonenko
Tomsk State University of Architecture and Building, Soljanaja str. 2, Tomsk 634003, Russia

***Abstract**. The paper presents TEM and X-ray investigations of Ni-Al-based superalloy. The structural and phase conditions of this superalloy are analyzed, and its phase volume concentrations and morphology are detected. These investigations are presented by quantitative and statistical data. It is shown that the superalloy morphology is modified by the high-temperature creep.*

Введение. Одним из перспективных направлений в успешном развитии современной техники является создание сплавов, содержащих интерметаллидные фазы. Примером являются суперсплавы на основе смеси γ′- и γ-фаз, в которых γ-фаза представляет собой неупорядоченный ГЦК-твердый раствор на основе, в частности, никеля и алюминия, а γ′- фаза (в этом случае фаза Ni_3Al) - упорядоченную фазу со сверхструктурой $L1_2$. В реальных суперсплавах на никелевой основе, состав которых является многокомпонентным, наряду с Ni и Al имеются атомы других элементов, таких, как Ti, Cr, Co, Mo, W, Ta, Nb, Hf, Re [1]. Легирование позволяет значительно повысить рабочую температуру суперсплавов и сопротивление ползучести.

Материал и методы исследования. Материалом исследования являлся сложнолегированный сплав. Основные элементы сплава: Ni ~ 64 ат.%, Al ~ 13,5 ат.% и Co~ 3 ат.%. Основными легирующими элементами были Cr, Ta и Re в количестве, не более 3.5 ат.% каждого. В меньших количествах присутствовали W и Mo. Исследование структуры сплава проводилось в двух состояниях: 1) исходное состояние – после (НК); и 2) после ползучести при температуре 1000°C в течение 970 часов при нагрузке σ = 220 МПа. Исследуемый сплав обладал монокристаллической структурой (ориентация [001]). Основными методами исследования являлись: просвечивающая дифракционная электронная микроскопия на тонких фольгах и рентгеноструктурный анализ.

Результаты и их обсуждение. Сплав после НК (исходное состояние). Установлено, что основными фазами являются γ-фаза и γ′-фаза на основе ГЦК кристаллической решетки, суммарная объемная доля которых составила 99%. Частицы γ′-фазы, обладающие сверхструктурой $L1_2$, имеют форму однородных кубоидов (квазикубоидов). Кубоиды γ′-фазы разделены прослойками γ-фазы. Ширина прослоек около 50 нм. При этом γ′-фаза охватывает 80% материала, а γ-фаза – 19. %. Средний размер квазикубоидов γ′-фазы составляет 440 нм.

Из вторичных фаз в небольших количествах (~1%) присутствует χ-фаза ($TaRe_x$) – электронное соединение переходных металлов со сложной ОЦК кристаллической решеткой (тип α-Mn) и пространственной группой $I\bar{4}3m$.

Эта фаза является твердым раствором, содержащим Re, Co, Mo, W, Ta [1]. Морфологию этой фазы можно видеть на рис. 1. Частицы χ-фазы имеют округлую форму, малый размер (<10 нм) и располагаются на дислокациях внутри прослоек γ-фазы, расположенных между квазикубоидами γ′ -фазы.

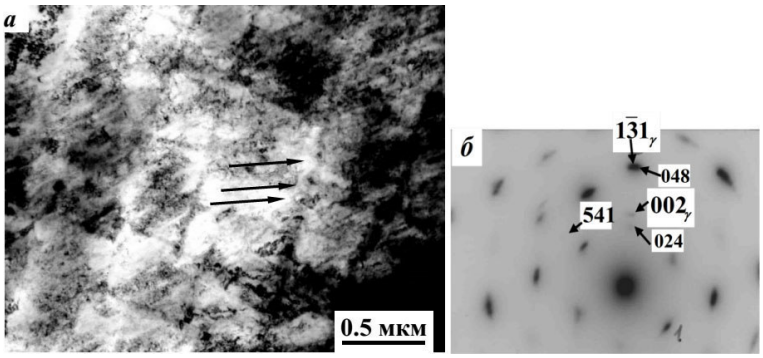


Рис.1.Электронно-микроскопическое изображение структуры сплава в исходном состоянии: а – светлопольное изображение; б –индицированная микродифракционная картина. Частицы χ-фазы на (а) указаны стрелками

Обнаруженные фазы и их кристаллографические характеристики даны в табл. 1. Значения объемных долей фаз, обнаруженных в результате эксперимента в двух состояниях, представлены в табл. 2. В этой таблице представлены также размеры частиц наблюдаемых фаз.

Таблица 1

Фазы и типы кристаллических решеток, наблюдающиеся в исследуемом сплаве

Фазы	Тип решетки	Сверхструктура, пространственная группа
основные фазы		
γ′-фаза	ГЦК	$L1_2$, $Pm3m$
γ-фаза	ГЦК	$Fm3m$
вторичные фазы		
σ-фаза	тетрагон.	$P4_2/mnm$
χ-фаза	ОЦК	$I\bar{4}3m$

Сплав после ползучести. Испытания на ползучесть приводит к качественному и количественному изменению в фазовом составе сплава. При ползучести суммарная объемная доля основных фаз практически не меняется (табл. 2), но объемная доля γ′ -фазы уменьшается, а объемная доля γ-фазы увеличивается в два раза.

Изменения прошли и во вторичных фазах: исчезла χ-фаза и наблюдается σ-фаза (таб. 2), обладающая тетрагональной кристаллической решеткой со структурой $P4_2/mnm$ (тип FeCr) (см. табл.1). Эта фаза представляет собой многокомпонентный твердый раствор, содержащий следующие элементы: Re, Cr, Ta, W, Mo, Ni, Co и в небольших количествах Al. Частицы σ-фазы образуются внутри квазикубоидов γ′ -фазы в виде пластин (игл). Образовавшись, σ-фаза кроме Re оттягивает на себя из γ′-твердого раствора Ni, Al, Co, тем самым разупорядочивая в этих локальных местах γ′-матрицу. Образуются каналы γ-фазы, содержащие внутри себя частицы σ-фазы. Таким образом, образование σ-фазы ведет к частичному

разупорядочиванию сплава, так как объемная доля γ′-фазы уменьшается, а объемная доля γ-фазы и растет (см.табл. 2).

Таблица 2

Объемная доля присутствующих фаз (±0.01), их размеры (±0.01 мкм) в исследуемом сплаве

Состояние сплава	Ширина прослоек между кубоидами (γ-фаза), мкм	Средний размер кубоидов γ′-фазы, мкм	Объемная доля основных фаз		Объемная доля вторичных фаз	
			γ′ ($L1_2$)	γ (A1)	σ-фаза	χ-фаза
НК	0.05	0.44	0.8	0.19	нет	0.01
ползучесть	0.06	0.53	0.58	0.41	0.01	нет

Наблюдать σ-фазу можно методом ПЭМ. Четкие рефлексы σ-фазы содержит и рентгеновская дифракционная картина (рис. 2).

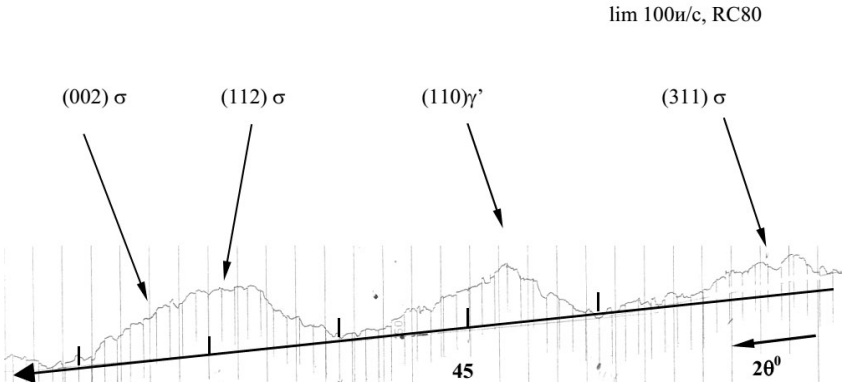


Рис.2.Участок рентгенограммы образца сплава после ползучести

Установлено, что частицы σ-фазы, находящиеся в γ-фазе, являются центром трещинообразования. Это свидетельствует о том что образование σ-фазы ведет к охрупчиванию суперсплава. С другой стороны, как отмечалось, σ-фаза – это упорядоченная фаза и её образование должно приводить к упрочнению как γ′-, так и γ-твердых растворов. Кроме того, иглообразной формы частицы σ-фазы способствуют барьерному торможению дислокаций. Это способствует упрочнению сплава.

Наблюдаемые в исследуемом сплаве σ-фаза и χ-фаза являются топологически плотноупакованными (ТПУ-фазы). Это особый класс фаз, выделенный кристаллохимией и отличающийся большими координационными числами, так называемые фазы Франка-Каспера.

Заключение. Можно констатировать, что высокотемпературная ползучесть привдит к изменению соотношения объемных долей γ′- и γ-фаз. Это соотношение меняется в сторону повышения объемной доли γ-фазы, что демонстрирует фазовый переход γ′ → γ. Изменяется и фазовый состав вторичных фаз после ползучести, что также является следствием разупорядочивания и как следствие – разупрочнения суперсплава.

Работа выполнена в рамках гос.задания Минобрнауки России № 3.295.2014/К и при финансовой поддержке РФФИ проект № 16-48-700198.

ТЕПЛОВЫЕ ПОТЕРИ В ЛЮМИНОФОРЕ СВЕТОДИОДА ПРИ ПРЕОБРАЗОВАНИИ СПЕКТРА

Цзюй Янян, С.А. Степанов, Д.В. Сарасеко
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. В.М. Лисицын
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: stepanovsa@tpu.ru

HEAT LOSSES IN PHOSPHOR -CONVERTED LEDS DURING SPECTRUM CONVERSION

Ju Yangyang, S.A. Stepanov, D.V Saraseko
Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.M. Lisitsyn
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: stepanovsa@tpu.ru

Abstract. *In this paper, showed the results of heat losses in phosphor-converted LEDs (hereinafter chips) during spectrum conversion. The limit values of the luminous efficacy for LEDs are evaluated.*

Наибольшее распространение получили светодиоды (СД), в которых синее или УФ излучение чипа преобразуется в видимое с помощью люминофоров [1]. В современных СД около половины подводимой мощности выделяется в чипе. Совершенствование технологии производства и конструкции чипов может уменьшить эту величину до 25% [2]. Вместе с тем, не менее 25% возбуждающей энергии выделяется в виде тепловой в люминофоре СД при преобразовании квантов УФ или синего спектрального диапазона в видимое [3]. Эта доля тепловыделения не может быть существенно уменьшена. Более того, ее величина может быть больше для СД с высоким индексом цветопередачи.

В настоящей работе представлены результаты расчёта тепловых потерь в СД за счёт преобразования УФ излучения чипа в видимое люминофором в зависимости от взаимного положения их спектров.

Ниже приведены результаты расчетов энергетических параметров преобразования излучения чипа люминофором в видимое. Значения энергетического выхода преобразования η_e, световой отдачи η_l и относительных потери энергии η_t рассчитывались с использованием выражений:

$$\eta_e = \frac{\varphi_{\lambda ml}}{\varphi_{\lambda mc}} \frac{\int_{\lambda 3}^{\lambda 4} \varphi_l(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda 1}^{\lambda 2} \varphi_c(\lambda) d\lambda}; \quad (1)$$

$$\eta_l = \frac{683 \cdot \varphi_{\lambda ml}}{\varphi_{\lambda mc}} \frac{\int_{\lambda 3}^{\lambda 4} \varphi_l(\lambda) v(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda 1}^{\lambda 2} \varphi_c(\lambda) d\lambda} \quad (2)$$

$$\eta_t = 1 - \eta_e \quad (3)$$

В перечисленных выражениях: $v(\lambda)$ относительные значения спектральной световой эффективности излучения; $\varphi_t(\lambda)$, $\varphi_c(\lambda)$, $\varphi_{\lambda ml}(\lambda)$, $\varphi_{\lambda mc}(\lambda)$– относительные значения спектральных плотностей измерения люминофора, чипа и их максимальные абсолютные величины.

В расчётах предполагалось, что вся подводимая к чипу электрическая энергия преобразуется в УФ излучении без потерь. Предполагалось также, что квантовый выход преобразования люминофором УФ

излучения в видимое равен единице. Принятие этих предположении позволяло найти предельные значения η_e, η_l, η_t.[3].

На рис. 1 для примера приведены использованные для расчётов спектры излучения СД с чипом, излучающим в полосе с максимумом на 382 нм, и люминофоров S161 и S380, взятые из [4]. Выбранные люминофоры имеют заметно различающиеся спектры люминесценции излучения чипа в основного приходится на спектральную область ниже 400нм и не вносит влияние в излучение СД.

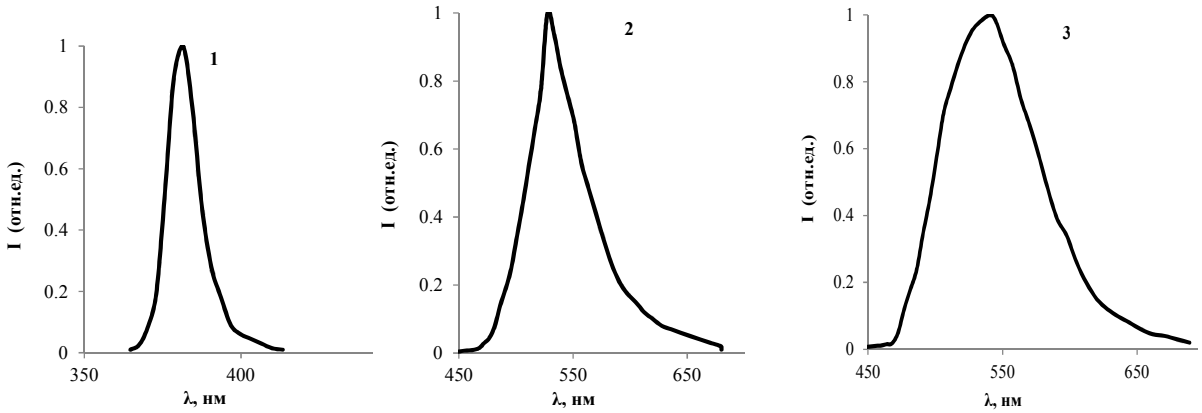


Рис.1. Спектры чипа (1) и СД с люминофорами S161(2) и S380(3)

Результаты расчета энергетических характеристик излучения представлены в табл. 1

Таблица 1

Энергетические характеристики преобразования излучения чипа с полосой на 382 нм в СД с люминофорами S161 и S 380

Люминофор	η_e	η_t	η_l, lm/W
S161	0,701	0,299	356
S380	0,696	0,304	353

Из представленных результатов расчёта следует, что 30% излучения чипа преобразуется в тепловую энергию в люминофоре. Световая отдача СД с названными чипом и люминофорами не может превышать 356лм/вт. Для демонстрации зависимости величины тепловых потерь от положения полосы излучения чипа рассмотрим следующую модель. Пусть спектры излучения люминесценции будут подобны спектрам люминофоров S161 (Л1) и S380 (Л2). Спектры излучения чипов пусть будут подобны спектру излучения, представленному на рис.1, но их положения будут смещены на 360, 320, 280 и 240 нм. Результаты расчетов энергетических характеристик преобразования излучения в таких СД представлены в таблице 2. Как следует из представленных результатов расчета, смещение полосы возбуждения в УФ область относительно полосы люминесценции, положение которой неизменно, ведет к существенному увеличению потерь энергии на нагревание люминофора. Чем дальше разнесены эти полосы, тем больше энергии расходуется на нагрев люминофора. При возбуждении люминесценции одного спектрального состава потери энергии больше в том случае, когда излучение возбуждения является более коротковолновым. Например, как это показано результатами расчетов, представленных в табл. 2, при возбуждении излучением с полосой на 240нм потери энергии на нагрев люминофора составляют 49 –

56%, тогда как при возбуждении излучением с полосой на 383нм – 29,9 – 30,4 %. В описанном примере потери на нагревание увеличиваются в 1,64 и 1,85 раз люминофоров Л1 и Л2, соответственно.

Таблица 2

Энергетические характеристики преобразования излучения чипов в видимое

Люминофор	λ_m, нм	η_e	η_t	η_l, lm/W
Л1	383	0,701	0,299	356
	360	0,662	0,338	336
	320	0,588	0,412	299
	280	0,515	0,485	262
	240	0,511	0,489	260
Л2	383	0,696	0,304	353
	360	0,657	0,343	333
	320	0,584	0,416	296
	280	0,441	0,559	225
	240	0,438	0,562	223

Выполнены расчеты потерь энергии в нескольких вариантах белых СД с известными или заданными спектрами возбуждения и люминесценции. Показано, что во всех случаях имеют место потери энергии возбуждения на нагрев люминофора при условии, что квантовый выход преобразования равен единице. Потери энергии на нагревание люминофора во всех изученных случаях превышают 25% и зависят от взаимного положения в спектре полос возбуждения и люминесценции люминофора. Отметим, что потери энергии при преобразовании всегда есть из-за возможности безызлучательной рекомбинации. Даже если квантовый выход будет, достигнут равным 0,9, это будет означать увеличение потерь на нагрев люминофора на 10 %. Поэтому реальные потери на нагревание должны быть выше представленных расчётных. Эффективность люминесценции уменьшается с ростом температуры люминофора, с повышением температуры люминофора растет скорость его деградации. В [5] показано, что с ростом температуры до 200К падение эффективности преобразования излучения изученных люминофоров в СД может достигать 30…60%. Имеет место деградация люминофора со времени работы СД. При условиях работы СД в слое люминофора передается менее 25вт/cm2.Поэтому для повышения стабильной работы СД является необходимо обеспечит эффективный теплоотвод от люминофора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сысун В. Состояние разработок компактных светодиодных излучателей и ламп с удаленным люминофором // Полупроводниковая светотехника. – 2013. – № 6.
2. Life-Cycle Assessment of Energy and Environmental Impacts of LED Lighting Products / James R. Brodrick –Washington. : U.S. Department of Energy, 2012.
3. Lisitsyn V. M., Stepanov S. A., Ju Yangyang, Lukash V. S. White LEDs with limit luminous efficacy // AIP Conference Proceedings. – 2016 – Vol. 1698. – P. 060008.
4. Люн М. Объективное сравнение белых светодиодов и решений с десантированным люминофором // Полупроводниковая светотехника. – 2012. – № 4.
5. Рыжков М. В. О деградации и отказах белых светодиодов // Светотехника. – 2010. № 3.

СПЕКТРЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ЛЮМИНОФОРОВ ДЛЯ БЕЛЫХ СВЕТОДИОДОВ

Цзюй Янян, А.Т.Тулегенова, А.А.Мархабаева
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. В.М. Лисицын
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: 1374586947@qq.com

THE PHOTOLUMINESCENCE SPECTRA OF PHOSPHORS FOR WHITE LED

Ju Yangyang, A.T. Tulegenova, A.A. Marhabaeva,
Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.M. Lisitsyn
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail:1374586947@qq.com

Abstract.*Silicate-based converter phosphors have become a research focus for white-light-emitting diode (LED), due to their rich source of raw materials, convenient preparation techniques and high stability of the crystal structure.This paper reports on the results of studying with a group of similar phosphors in composition, explained that the emission spectra is depending on the type of light emission.*

В светодиодах для видимой области спектра («белых» СД) синефиолетовое или УФ излучение преобразуется в видимое люминофором. Эффективность и качественные характеристики преобразования в основном определяют световую отдачу и цветовые координаты СД. Поэтому большое внимание уделяется разработке новых и повышению излучательных характеристик существующих люминофоров. К настоящему времени разработано множество различных люминофоров, обеспечивающих световую отдачу светодиодов до 160 лм/Вт и излучение с различными координатами цвета [1]. Однако процессы возбуждения и люминесценции и природа центров свечения изучены недостаточно, что сдерживает совершенствование люминофоров.

В настоящей работе приведены результаты исследования группы близких по составу люминофоров с целью выявления зависимости спектральных характеристик излучения от вида оптического возбуждения.

Элементный состав выбранных люминофоров был определен с использованием сканирующего электронного микроскопа Quanta3D 200i с системой энергодисперсионного рентгеновского анализа (EDAX). Диапазон определяемых элементов - B÷U. Результаты определения состава приведены в таблице 1. Все люминофоры представляют собою порошки из микрокристаллов или микроплавней с размерами менее 30 мкм, что показано прямыми микроскопическими измерениями с помощью оптического микроскопа «Leica DM 6000 M».

Таблица 1

Элементный состав выбранных люминофоров

наименование	Y	Al	Ga	O	Gd	Ba	Ce
СДЛ5000	17,36	24	9,14	48,75			
СДЛ4100	13,74	31		54,73			
СДЛ 3000	15,91	21	11,78	51,04			
СДЛ3300	8,87	27		53,31	10,2		

СДЛ3400	9,10	27		57,57	5,06		0,56
СДЛ4000	13,74	26		59,66			
MG633 1W s800	12,98	27		56,69		0,67	1,90
AWS 5 90818-1	12,32	25		61,09			

Результаты измерений спектров возбуждения исследованных люминофоров представлены на рис.1.В спектрах возбуждения наблюдаются две полосы. Основная полоса возбуждения находится в области 455-470 нм. Эффективность возбуждения в этой полосе в разных люминофорах различна. В спектре возбуждения люминесценции есть полоса на 340 нм.Эффективность возбуждения в полосе на 340 нм в разных люминофорах мало различается. Полуширины полос возбуждения излучением в области λ=340 нм имеют величину около 0,29 эВ, в области λ=460 нм, в разных люминофорах в пределах 0,39 – 0,47 эВ.

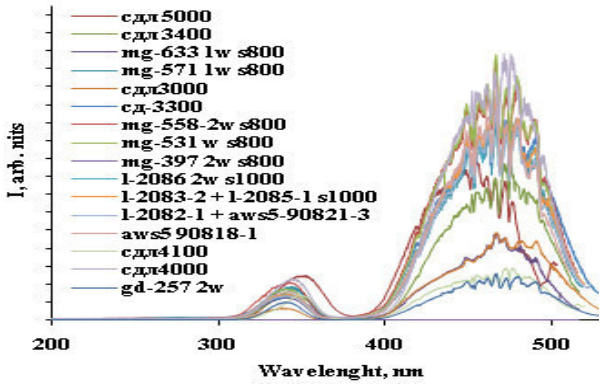


Рис.1. Интегральные спектры люминесценции при возбуждении излучением с $\lambda_{возб}$460 нм(чип) и 340нм(ксеноновая лампа)

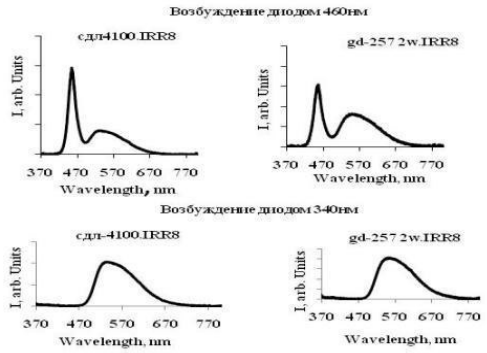


Рис.2. Спектров люминесценции при возбуждении излучением с $\lambda_{возб}$ 460 И 340 нм люминофоров СДЛ4100 и gd-257w

Были измерены интегральные спектры люминесценции люминофоров при возбуждении излучением чипа с $\lambda_{возб}$ =460 и ксеноновой лампы с $\lambda_{возб}$ =340 нм. Регистрация интегральных спектров свечения ИКЛ осуществлялась оптоволоконным спектрометром AvaSpec-2048 в спектральном диапазоне 200 – 1100 нм. Время интегрирования составляло 100 мс. Примеры спектров люминесценции люминофоров приведены на рис.2.

Возбуждение в области 340 нм приводит к люминесценции в основной полосе во всех исследованных люминофорах. В измеренном в видимом диапазоне спектра излучении при возбуждении в области 460 нм проявляется часть отраженного от люминофора возбуждающего излучения. Результаты измерений спектров люминесценции исследованных люминофоров при возбуждении излучением чипа с $\lambda_{возб}$ =460 и ксеноновой лампы с $\lambda_{возб}$ =340 нм приведены в табл.2.

Таблица 2

Таблица 2. Результаты измерений спектров люминесценции исследованных люминофоров при возбуждении излучением с $\lambda_{возб}$ 460 нм (ЧИП) И 340 нм (ксеноновая лампа)

Наименование люминофоров	Возбуждение 460 нм		Возбуждение 340 нм	
	$\lambda_{m(нм)}$	ΔE,эВ	$\lambda_{m(нм)}$	ΔE,эВ
AWS 5 90818-1.	539	0,466	536	0,441
gd-257 2w.	550	0,454	550	0,444
l-2082-1+aws5-90821-3	542	0,463	543	0,443
L-2083-2+L-2085-1	551	0,450	553	0,449
l-2086 2w s1000	548	0,460	554	0,451

mg-397 2w s800	545	0,438	548	0,435
mg531w s 800	533	0,444	535	0,429
mg-558-2w s800	535	0,439	540	0,430
mg-571-1w s 800	535	0,447	543	0,438
mg-633 1w s800	532	0,447	543	0,450
сд-3300	558	0,454	553,3	0,415
сдл3000	560	0,439	564	0,446
сдл3400	551	0,456	551	0,452
сдл4000	537	0,456	533	0,435
сдл4100	531	0,485	537	0,435
сдл5000	510	0,456	514	0,440

Возбуждение с λ=340 и 460 нм приводит к появлению одинаковых полос люминесценции, характерных для данного люминофора. Полуширины полос возбуждения излучением в области λ=340 нм имеют величину около 0,434 эВ, в области λ=460 нм в разных люминофорах в пределах 0,438 – 0,485 эВ. Анализ представленных результатов позволяет сделать следующие выводы. Спектры возбуждения всех исследованных люминофоров имеют две полосы в области 340 и 460 нм. Положение длинноволновой полосы слабо, но зависит от состава люминофора. Возможной причиной наблюдаемых эффектов представляется следующее. Все люминофоры представляют собою кристаллы, содержащие большие концентрации дефектов: активаторов и собственных. В таких кристаллах возможно формирование нанодефектов, представляющих собою комплексы, включающие активаторы и собственные дефекты: вакансии, междоузельные ионы, как и в сцинтилляционных материалах[2]. Нанодефекты являются эффективными центрами захвата энергии возбуждения и передачи этой энергии центрам свечения. Это заключение соответствует результатам исследования люминофоров FL-6040 bFL-5049 [3].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Брискина Ч.М., Румянцев С.И., Рыжков М.В., Сощин Н.П., Спасский Д.А.. Поиск оптимальных составов гранатовых люминофоров с Ce3+ для белых светодиодов // Светотехника 2012.-№ 5.-С.37-39.
2. Lisitsyna L. A. ,Lisitsyn V. M. Composition nanodefects in doped lithium fluoride crystals // Physics of the Solid State. – 2013 – Т. 55 – №. 11. – P. 2297-2303
3. V.M.Lisitsyn, S.A. Stepanov, D.T.Valiev, E.A.Vishnyakova, H.A.Abdullin, A.A.Marhabaeva,
4. A.T.Tulegenova. Kinetic characteristics of the luminescence decay for industrial yttrium-gadolinium-aluminiumgarnet based phosphors. //Materials Science and Engineering. – 2016.

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФФУЗИИ ВОДОРОДА В ТИТАНЕ ВТ-01 ВИХРЕВЫМИ ТОКАМИ

Чжу Ибо, Сюй Шупэн, В.В. Ларионов

Научный руководитель: профессор, В.В. Ларионов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: lvv@tpu.ru

STUDY OF HYDROGEN DIFFUSION IN TITANIUM BT-01 EDDY CURRENTS

Yibo Zhu, Shupeng Xu, V.V. Larionov

Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.V. Larionov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: lvv@tpu.ru

Abstract. *A common method for determining the hydrogen diffusion coefficient D is a research of the kinetics of penetration it through metallic membrane. However, in some cases, this method cannot be investigated carbide forming materials relates to titanium. In addition, measurements are limited by temperature interval. Other methods (NMR, quasi-elastic neutron scattering effects, Mossbauer and Gorsy) are complex instruments. The measurement results are essentially dependent on the concentration gradient of hydrogen implanted, the hydrogenation process and the form of the test samples. In this paper, we propose a method of eddy current measurement of diffusion coefficients using classical Fick equation. The sample of titanium hydrogenation at 600 ^{0}C and a pressure of 0.66 atm. The diffusion of hydrogen flow in the initial part of the sample analyzed by moving sensor along the length of the sample. The measurement process carried out periodically every 60 minutes. The measured values of the eddy current (active and reactive components) are presented in matrix form as values A_{11}, A_{12} ... A_{kn} at a certain frequency f. To increase the accuracy of measurements as a matrix element used the tgδ. This value depends on the eddy current frequency f, material electric conductivity σ. In turn, the electrical conductivity σ, the thickness of the sample η, and frequency f connected by the relation* $\eta = (\pi f \mu_0 \mu \sigma)^{-1/2}$. *By treating each such matrix, obtain the values of the diffusion coefficient D_{xy} in every layer of the sample. These values may change over time, the penetration of hydrogen upon slice from layer to layer. The measured values of the diffusion coefficients are D = 2.10^{-9}cm^2/s.*

Введение Распространенным методом определения коэффициента диффузии водорода D является исследование кинетики проникания его через металлические мембраны [1, 2]. Однако в ряде случаев этим способом невозможно исследовать гидридообразующие материалы [3], к которым относится титан. Кроме того, измерения ограничены температурным интервалом. Другие методы (ЯМР, квазиупругое рассеяние нейтронов, эффекты Мессбауера и Горского) отличаются сложностью аппаратуры, а получаемые результаты существенно зависят от градиента концентрации внедренного водорода, способа наводороживания и формы исследуемых образцов [1]. Известен способ определения коэффициента диффузии по изменению момента сил тяжести наводороженного стержня при движении в нем водорода. Для этого в насыщенных образцах равновесное распределение водорода. Определяют временную

зависимость моментов сил тяжести, возникающих при релаксации распределения водорода к равновесному [4]. Измеренный таким способом коэффициент диффузии водорода в железе равен $D=1.4.10^{-5}$ см^2/с. Методика измерения этого параметра по скорости изменения электросопротивления при дегазации наводороженных образцов лишена перечисленных выше недостатков, отличается простотой и позволяет определять коэффициент D при любом способе наводораживания в широком интервале температур. Полное сопротивление наводороженного металла [5] равно $\rho = \rho(T) + p(H)$ (1), где $\rho(T)$ — сопротивление чистого металла при температуре T; $p(H)$ – изменение электросопротивления, определяемое рассеянием носителей тока на внедренных атомах водорода. При этом $\rho(H) = K_H C_H$, (2) где C_H — концентрация внедренного водорода, K_H — константа пропорциональности, равная, например, для переходных металлов V группы 60–80 мкОм-м/ат. % H [6]. Методики определения параметра D по изменению давления водорода в рабочей камере при дегазации образцов рассмотрены в [7] и по изменению электросопротивления при введении примеси внедрения [8]. В [9] применен подход, основывающийся на решении второго уравнения Фика для цилиндрических образцов [10].

Экспериментальные результаты. В таблице A_{11}, A_{12}…A_{kn} – элементы значений вихревого тока на определенной частоте. Обрабатывая каждую такую матрицу, получаем значения коэффициента диффузии Dx в каждом отдельном слое. Данные значения могут изменяться с течением времени при послойном проникновении водорода из слоя в слой. Это фиксируется набором матриц вида табл. 1. Число таких матриц зависит от используемого количества частот вихревого тока. Величина коэффициентов Dxy зависит от свойств материала, степени наводороженности, распределения дефектов в металле и их характере.

Таблица 1

Пример матрицы измерений вихревых токов по координате образца во времени и на определенной частоте

t, min / X, cm	20	40	60	80
1	A_{11}	A_{12}	A_{13}	A_{14}
2	A_{21}	A22	A23	A_{24}
3	A_{31}	A32	A33	A_{34}
4	A_{41}	A42	A43	A_{44}

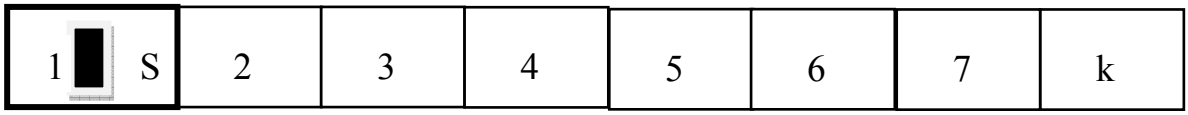


Рис. 1. Форма образца для исследования диффузии водорода (1 – область наводороженности, 2, 3…- области расположения вихретокового датчика, S – вихретоковый датчик)

Погрешность определения значения Dxy зависит, в основном, от скорости передвижения вихретокового датчика вдоль образца $\Delta x/\Delta t$.

Методика измерений. Величина Δx определяется размерами вихревого датчика. В нашем случае этот шаг равен 6 мм. Параметр Δt определяется эмпирически по зависимости U_{Re}, U_{Im} от времени. С этой целью вихретоковый датчик устанавливается в координате X_1 в ненаводороженной части образца и

записывается в автоматическом режиме значения токов и тангенса угла диэлектрических потерь во времени. Тем самым определяем промежуток времени, при котором производная $\delta I/\delta t \neq 0$.

При D = const и $C=K_H U$ (3) уравнение диффузии имеет вид: $\frac{\partial U}{\partial t} = D\nabla^2 U$ (4)

Связь между концентрацией водорода в титане и напряжением на вихретоковом датчике (уравнение 3) определяется эмпирически. По предложенной методике вычислили коэффициент диффузии для следующих параметров наводороженного образца: L = 200 mm, h = 2 mm, C_H = 0.26 % wt, D = 2.10^{-9}cm^2/s. Это значение соответствует литературным данным.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Государственного задания «Наука» в рамках научного проекта № 1524, тема 0.1325. 2014.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Взаимодействие водорода с металлами // Под ред. А.П. Захарова. М.: Наука,1987. – 296 с.
2. Грабовецкая Г.П., Никитенков Н.Н., Мишин И.П., Душкин И.В., Степанова Е.Н., Сыпченко В.С. Диффузия водорода в субкристаллическом титане // Известия ТПУ. – 2013. – Т. 322. – №2. – С. 55–59.
3. Пайсл Г. Деформации решетки металла, связанные с водородом. – В кн.: Водород в металлах. М.: Мир, Т. 1, 1981. – С. 69–93.
4. Пат. 1636729 SU. МПК8 G01N15/08 29/04. Способ определения коэффициента диффузии водорода в металлах / А.Г. Баланюк, А.В. Тарасенко, А.А. Савченко, Ю.Н. Ягодзинский. Заявлено 10.04.1990; Опубл. 10.02.1991, Бюл. № 11. – С.22.
5. Ивашина Ю. К., Немченко В. Ф., Смолин М. Д. и др. Физические свойства системы Та–Н. – ЖФХ. – 1980. – №11. – С. 2861–2864.
6. Veratu M. Verdini L. Electrical resistance measurements on hydrogen-charged tantalum and niobium. – Phys. Stat. Solidi. – 1965. 9 (243–250).
7. Катлинский В. М., Егорова В. М. Диффузия водорода в наводороженном тантале. – ЖФХ, 1980. – № 3. – С. 757–759.
8. Шульгин Е. И., Баталов В. С, Кочетков В. П. Определение коэффициента диффузии газа в металле по кинетике изменения электросопротивления. – В кн.: Металлофизика. Киев: КПИ, 1971. – Вып. 37. – С. 60–62.
9. Микитишян С.И., Федоров В.В., Сергиенко О.М., Соколовский О.Р., Спас Я.М. Определение коэффициента диффузии в металлах по скорости изменения сопротивления при десорбции. – ФХММ. – 1985. – Т.21. – №1. С. 24–26
10. Бэррер Р. Диффузия в твердых телах. – М.: ГИИЛ, 1948. – 504 с.

ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ НАНОЧАСТИЦ Cu@Si

И.В. Чепкасов, Ю.Я. Гафнер
Научный руководитель: профессор, д.ф -м.н. Ю.Я. Гафнер
Хакасский государственный университет, 655017, Россия, Абакан, пр. Ленина, 90
E-mail: ilya_chepkasov@mail.ru

THERMAL STABILITY OF NANOPARTICLES Cu@Si

I.V. Chepkasov, Yu.Ya. Gafner
Scientific Supervisor: Prof. Dr. Yu.Ya. Gafner
Khakassian State University, 655017, Russia Abakan, Lenin av., 90
E-mail: ilya_chepkasov@mail.ru

Abstract. *In this research with the help of molecular dynamics calculations, the parameters of the thermal stability of the composite nanoparticles Cu@Si with different size and structure are determined. The temperature points of a sharp change of the potential energy of the investigated particles are found. It has been concluded that with the temperature increasing the diffusion of copper atoms on the surface begins*

.

Изучение композитных наночастиц является сейчас одной из наиболее интенсивно развивающихся областей нанотехнологий. Основной причиной такого повышенного интереса является то, что в отличие от обычных, однокомпонентных наночастиц, свойства нанокомпозитов сильно зависят не только от размера, но и от структуры, формы и состава, что даёт больше возможностей для управления физико-химическими особенностями их поведения и, соответственно, расширяет области потенциального применения. Исследуемые нами двухкомпонентные наночастицы можно разделить на однородные, состоящие из одной фазы (неупорядоченного сплава или интерметаллида с чёткой кристаллической структурой), и двухфазные. При этом двухфазные частицы могут иметь различное строение: типа ядро-оболочка или типа «Янус». Двухфазные частицы, состоящие из ядра и внешней тонкой оболочки, ввиду особенностей своего строения, активно используются в качестве квантовых точек, магнито-флуоресцентных наночаночастиц и высокоэффективных анодов в литий-ионных аккумуляторах. Наличие неорганической оболочки на металлической частице часто способствует значительному улучшению термической стабильности ядра и при условии герметичного покрытия надежно защищает его поверхность от окислительно-восстановительных реакций. Ядро-оболочечные частицы другого типа активно используют в качестве матрицы для получения полых частиц после удаления ядра путем растворения или обжига. Такие частицы могут использоваться в качестве микрососудов, адсорбентов, легких конструкционных материалов, тепловых и электрических изоляторов.

Системы Cu@Si, с технической точки зрения, очень перспективны ввиду своих особенных оптических свойств, так как кремний, являясь оптически прозрачным, способен изменять положение и интенсивность полосы плазмонного поглощения [1]. В частности, при добавлении композиционных наночастиц Cu/Si происходит усиление интенсивности люминесценции центров свечения ионов различных лантанидов (Pr^{3+}, Nd^{3+}, Ho^{3+}, Er^{3+}) более чем на порядок [2]. Активное использование

соединений Cu-Si в химических реакциях вызвано уникальной каталитической активностью наночастиц $Cu@SiO_2$ в гидролитической дегидрогенизации борана аммония (NH_3BH_3) и гидрозина борана ($N_2H_4BH_3$) при атмосферных условиях и комнатной температуре [3].

Однако исследование термической стабильности наночастиц Cu@Si экспериментальными методами оказалось весьма затруднительным. Так детальному анализу могут быть подвергнуты лишь результаты, полученные после завершения всех процессов термического воздействия, без полного понимания физической картины термоэволюции. С этой точки зрения именно компьютерное моделирование при использовании физически обоснованных потенциалов межатомного взаимодействия позволяет на атомном уровне выявить основные закономерности эволюции строения двухкомпонентной системы.

В данной работе моделирование термического воздействия на частицы Cu@Si различного размера проводилось методом молекулярной динамики в программном пакете LAMMPS с использованием модифицированного многочастичного потенциала погруженного атома MEAM [4], успешно применявшегося при расчете интерфейсов системы Cu-Si. Молекулярно-динамические исследования наночастиц, полученных авторами работы [5] экспериментально (со средним размером 119 нм), представляются весьма затруднительным, так как даже самая малая частица (D = 46 нм) состоит более чем из 4 млн атомов, а системы таких размеров являются недостижимыми для расчетов методом молекулярной динамики даже при условии использования сверхмощных ЭВМ. В связи с этим, в данной работе для нахождения основных закономерностей термического воздействия были исследованы относительно небольшие частицы Cu@Si. Для этого были выбраны частицы, содержащие от 2000 до 8000 атомов с различным размером

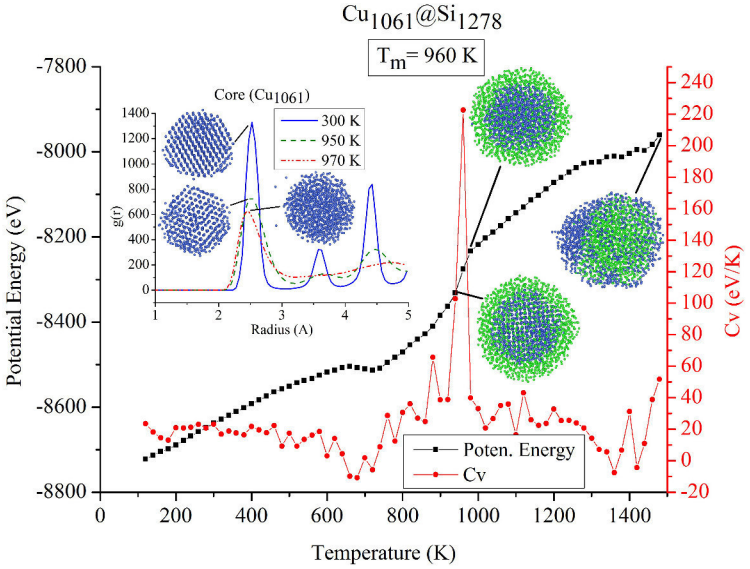


Рис. 1. Зависимость потенциальной энергии и теплоемкости от температуры в процессе нагревания частицы $Cu_{1061}@Si_{1278}$.

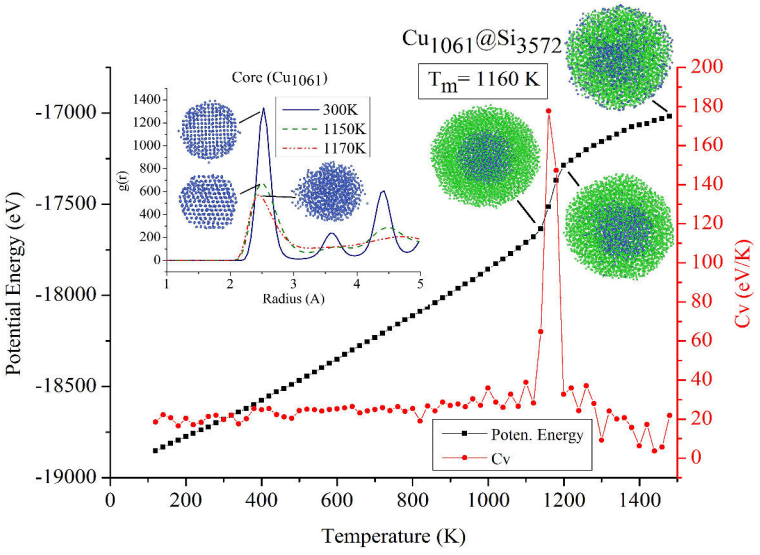


Рис. 2. Зависимость потенциальной энергии и теплоемкости от температуры в процессе нагревания частицы $Cu_{1061}@Si_{3572}$.

ядра (1061, 2123 и 3151 атомов Cu) и изменяющимся количеством атомных слоев кремниевой оболочки (от 3 до 6). На рис. 1 представлен график температурной зависимости потенциальной энергии частицы $Cu_{1061}@Si_{1278}$ в процессе нагревания от T = 100 K до T = 1500 K за время t = 10 нс. Из графика хорошо видно, что в температурном интервале T = 100 - 700 K никаких значительных изменений в частице не происходит, а при T = 800 K наблюдается резкое изменение энергии вызванное расплавлением оболочки состоящей из трех атомных слоев кремния. При достижении температуры 960 K начинаются процессы плавления медного ядра, атомы которого достаточно легко диффундируют сквозь аморфную кремневую оболочку. При T = 1500 K ядро полностью расплавляется, и атомы меди в большом количестве проникают на поверхность частицы. При увеличении в два раза количества атомных слоев кремния (с 3 до 6) оболочка ожидаемо начинает плавиться при более высокой температуре T = 1160 K, что вызывает резкий скачок температурной зависимости потенциальной энергии и теплоемкости частицы (рис. 3). С дальнейшим ростом температуры происходит разрушение связей уже между атомами ядра частицы, и единичные атомы меди также выходят на поверхность частицы. Однако из-за большей толщины кремневой оболочки даже при нагреве частицы до конечной температуры T = 1500 K медное ядро, в пределах времени моделирования, так и не успевает полностью вытечь сквозь оболочку на поверхность частицы $Cu_{1061}@Si_{3572}$. Таким образом, по результатам проведенного компьютерного моделирования процесса термического воздействия на частицы Cu@Si можно сделать вывод об их термической стабильности только в области относительно небольших температур, зависящей от размера композитной частицы и толщины кремневой оболочки. С ростом температуры начинается диффузия атомов меди на поверхность, приводящая к реверсу строения частицы и формированию частицы уже типа Si@Cu, по всей видимости, недостижимому при обычном газофазном синтезе. Представляемая работа была выполнена финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, номер гранта 16-32-00125. Все расчеты проводились с использованием ресурсов суперкомпьютерного комплекса МГУ имени М.В. Ломоносова.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mohapatra S., Mishra Y. K., Warrier A. M., Philip R., Sahoo S., Arora A. K., Avasthi D. K. Plasmonic, Low-Frequency Raman, and Nonlinear Optical-Limiting Studies in Copper–Silica Nanocomposites. // Plasmonics. 2012. - V. 7, - p. 25-31.
2. Zhuo S., Shao M., Cheng L., Que R., Ma D. D. D., Lee S. T. Surface-enhanced fluorescence from copper nanoparticles on silicon nanowires. // Frontiers of Optoelectronics in China. - 2011, - V. 4, - p. 114-120.
3. Yao Q., Lu Z.-H., Zhang Z., Chen X., Lan Y. One-pot synthesis of core-shell Cu@SiO2 nanospheres and their catalysis for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane and hydrazine borane. // Scientific Reports. - 2014, - V. 4, - p. 7497.
4. Jelinek B., Groh S., Horstemeyer M. F., Houze J., Kim S. G., Wagner G. J., Moitra A., Baskes M. I. Modified embedded atom method potential for Al, Si, Mg, Cu, and Fe alloys. // Physical Review B. - 2012, - V. 85, - p. 245102.
5. Nomoev A.V., Bardakhanov S. P., Schreiber M., Bazarova D. G., Romanov N. A., Baldanov B.B., Radnaev B.R., Syzrantsev V.V. Structure and mechanism of the formation of core–shell nanoparticles obtained through a one-step gas-phase synthesis by electron beam evaporation. // Beilstein J. Nanotechnol.- 2015, - V. 6, - p. 874-880.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЛОКАЛИЗАЦИИ ДЕФОРМАЦИИ В МОНОКРИСТАЛЛАХ СПЛАВА Ni_3Fe

Н.А. Чернышева, Т.С. Куницына, Л.А. Теплякова

Научный руководитель: доцент, к.ф.-м. н. Т.С. Куницына

Томский государственный архитектурно-строительный университет,

Россия, г. Томск, пл. Соляная, 2. 634003

E-mail:kma11061990@mail.ru

LAWS STRAIN LOCALIZATION IN MONOCRYSTALS OF NI_3FE

N.A. Chernysheva, T. S. Kunitsyna, L. A. Teplyakova

The scientific adviser: associate professor T. S. Kunitsyna

Tomsk State University of Architecture and Building, Solyanaya sq., 2, Tomsk, Russia; 634003

E-mail kma11061990@mail.ru

Abstract. *Results of the study of the deformation relief Ni3Fe alloy single crystals are presented at the macro level. The conditions under which the single-crystal form has a significant impact on the spatial organization of strain localization were shown.*

Исследования деформационного рельефа монокристаллов ГЦК металлов и сплавов на макроуровне показали, что пластическая деформация при сжатии развивается неоднородно [1-5]. Причиной этого является неоднородное напряженное состояние, обусловленное наличием торцевого трения и «ребер жесткости» образца [1,2]. С другой стороны, в последние годы для ряда ГЦК монокристаллов было показано, что при одноосном сжатии необходимым условием для развития локализации сдвиговой деформации по октаэдрическим плоскостям на макроуровне является наличие в монокристалле объема *облегченного сдвига* (ОС) для этих плоскостей [3-5]. Речь идет об объеме, в котором располагается семейство плоскостей скольжения, не пересекающих грани кристалла, контактирующие с пуансонами испытательной машины. В этих плоскостях скольжение облегчено из-за отсутствия обратных напряжений от торца. При сжатии монокристалла в объеме облегченного сдвига формируется *макрополоса скольжения (или сдвига).* Следствием деформации, локализованной в макрополосах скольжения, является образование на гранях кристалла *макропачек следов скольжения,* мощность сдвига в которых на порядок превосходит мощность сдвига в следах скольжения расположенных в остальной части кристалла. Существование объема ОС определяется кристаллогеометрическими характеристиками монокристалла, а именно: ориентацией оси сжатия и ориентацией граней кристалла. Так, в ранее исследованных монокристаллах сплава Ni_3Fe с ближним атомным порядком в форме прямого параллелепипеда, ориентированных для *одиночного* скольжения, в которых можно выделить только один объем ОС (для наиболее нагруженной плоскости октаэдра), формируется единственная макрополоса скольжения в объеме ОС [1]. Изучение закономерностей макролокализации деформации в [001] - монокристаллах сплава Ni_3Fe в форме прямого параллелепипеда с различной ориентацией боковых граней также показали, что если в кристалле можно выделить объемы ОС, то в них формируются

макрополосы локализованного скольжения. Если же объемов ОС в кристалле выделить невозможно, то макролокализация деформации в нем не происходит [4]. Установленная закономерность не распространяется на монокристаллы более сложной формы. Исследования монокристаллов, имеющих форму прямой призмы с основанием в виде прямоугольной *трапеции и неправильного пятиугольника,* показали, что в этих монокристаллах полосы локализованной деформации могут формироваться и вне объемов ОС, и даже в объеме “стесненного” сдвига. Такие объемы образует семейство параллельных плоскостей скольжения, пересекающих торцы монокристалла. Скольжение по плоскостям, находящимся в объеме “стесненного” сдвига может быть затруднено из-за действия обратных напряжений от торца [5]. Можно предположить, что именно форма монокристаллов является причиной того, что макрополосы локализованного сдвига располагаются в неблагоприятных для этого областях кристалла.

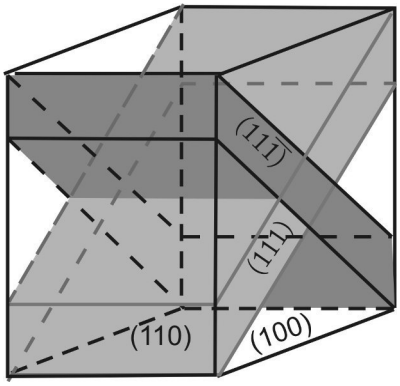


Рис. 1 Схема расположения объемов облегченного сдвига для плоскостей (111) и (11 $\bar{1}$) в [001] - монокристалле сплава Ni_3Fe

Настоящая работа является продолжением ранее выполненных нами исследований. В работе проведено изучение деформационного рельефа монокристалла сплава Ni_3Fe с ближним атомным порядком. Исследованный монокристалл имел форму прямой призмы с основанием в виде ромба (рис. 1). Боковые грани параллельны кристаллографическим плоскостям (110) и (100). Ось сжатия была параллельна кристаллографическому направлению [001]. Деформация осуществлялась сжатием при комнатной температуре со скоростью $1{,}5 \times 10^{-2}$ $с^{-1}$ на машине «Инстрон» до степени деформации ε = 0,05. Отметим, что при выбранной ориентации монокристалла равно нагруженными являются четыре плотноупакованные плоскости {111} и в каждой из них по два плотноупакованных направления <110>, т.е. всего восемь октаэдрических систем скольжения с одинаковым фактором Шмида, равным 0,41. Съемка деформационного рельефа выполнялась на оптическом микроскопе МИМ-10 с 250 кратным увеличением. С помощью специальных устройств вывода запись оптических изображений деформационного рельефа производилась непосредственно в компьютере.

В исследованном призматическом монокристалле для всех четырех равно нагруженных плоскостей скольжения можно выделить объемы ОС. Расположение объемов ОС для плоскостей (111) и (11 $\bar{1}$) показано на

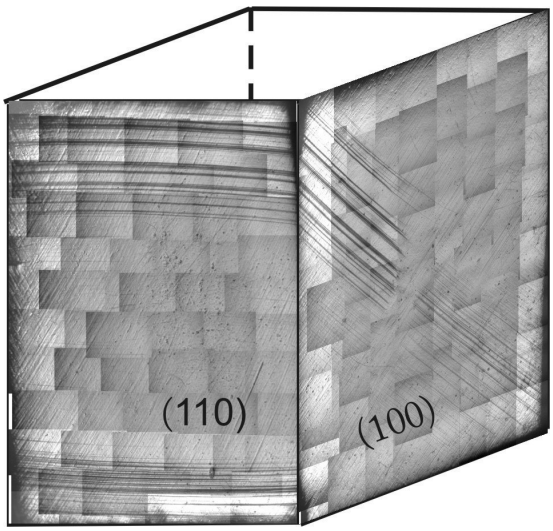


Рис. 2. Деформационный рельеф, формирующийся на гранях монокристалла параллельных кристаллографическим плоскостям (110) и (100)

рис.1. На рис.2 представлены обзорные снимки деформационного рельефа, формирующегося на двух боковых гранях образца. Как следует из этого рисунка, при сжатии призматического [001]-монокристалла сдвиг реализуется по всем плоскостям {111}, что и следовало ожидать исходя из кристаллогеометрии нагружения. По каждому из семейств этих плоскостей сдвиг происходит существенно не однородно. Так на грани (110) кристалла в картине рельефа ярко выделяются две параллельные макропачки следов скольжения, свидетельствующие о значительной локализации сдвиговой деформации в масштабах образца. Они образованы сдвигом по семейству плоскостей (111) и (111). На грани (100) наблюдаются две пересекающиеся макропачки следов скольжения, образованные скольжением по этим же плоскостям. Из сопоставления рис. 1 и рис. 2 следует, что в результате скольжения именно по этим двум семействам октаэдрических плоскостей происходит образование на макроуровне двух наиболее крупных макрополос сдвиговой деформации. Ранее при исследовании деформационного рельефа в [001] - монокристаллах сплава Ni_3Fe в форме прямого параллелепипеда [5] уже отмечалось, что локализация деформации происходит только в двух из четырех равнонагруженных семейств плоскостей $\{111\}$, в результате чего в монокристаллах формируются две пересекающихся макрополосы, сдвиг в которых на порядок выше, чем в остальной части кристалла.

Таким образом, результаты проведенного эксперимента показали, что также как в монокристаллах, имеющих форму прямого параллелепипеда, в призматическом монокристалле с основанием в виде ромба, существование объемов ОС для плоскостей октаэдра является необходимым и достаточным условием формирования макрополос локализованного скольжения в этих плоскостях.

В призматических [001]-монокристаллах сплава Ni_3Fe с неправильной геометрической фигурой в основании (прямоугольной трапецией или неправильным пятиугольником), макрополосы сдвига формируются в тех областях кристалла, где наиболее высок уровень напряжений, независимо от того являются эти области объемами ОС или нет.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Теплякова Л.А., Козлов Э.В.. Формирование масштабно-структурных уровней локализации пластической деформации в металлических монокристаллах.I. Макроуровень // Физ. мезомех. - 2005. - Т.8. № 6. - С. 57–66.
2. Теплякова Л.А., Лычагин Д.В., Козлов Э.В. Локализация сдвига при деформации монокристаллов алюминия с ориентацией оси сжатия [001] // Физ. мезомех. – 2002. – Т. 5, № 6. – С. 49–55.
3. Теплякова Л.А., Куницына Т.С., Тихонова О.А., Семин В.О., Старенченко В.А. Фрагментация сдвиговой деформации на макроуровне в “призматическом” [001]-монокристалле сплава Ni_3Fe //Физ. мезомех. - 2010. - Т. 13. №4. - С.109-114.
4. Теплякова Л А., Беспалова И.В., Куницына Т.С. Закономерности пространственной организации сдвиговой деформации в [001]-монокристаллах Ni_3Fe на макроуровне /Вестник ПНИПУ. Механика,- 2012, №3, - С.218-233
5. Теплякова Л.А., Куницына Т.С., Старенченко В.А., Полтаранин М.А Разномасштабная локализация сдвиговой деформации в монокристаллах сплава Ni_3Fe с ближним атомным порядком Известия вузов. Физика, - 2014. - Т. 57, №2, - С.61-70.

ИССЛЕДОВАНИЕ БИОСОВМЕСТИМОГО КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНОГО ПОКРЫТИЯ НА ТРЕХМЕРНЫХ ТИТАНОВЫХ СКЭФФОЛДАХ

Е.А. Чудинова, А.В. Коптюг, Р.А. Сурменев
Научный руководитель: с.н.с. М.А. Сурменева
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: e_chudinova93@mail.ru

INVESTIGATION OF BIOCOMPATIBLE CALCIUM PHOSPHATE COATING ON THREE-DIMENSIONAL TITANIUM SCAFFOLDS

E.A. Chudinova, A. Koptioug, R.A. Surmenev
Scientific Supervisor: Senior Researcher M.A. Surmeneva
National Research Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: e_chudinova93@mail.ru

Abstract. *Present paper reports on the results of surface modification of the additively manufactured porous Ti6Al4V scaffolds. Radio frequency (RF) magnetron sputtering was used to modify the surface of the alloy via deposition of the biocompatible hydroxyapatite (HA) coating. The surface morphology, chemical and phase composition of the HA-coated alloy were studied. It was revealed that RF magnetron sputtering allows preparing a homogeneous HA coating onto the entire surface of scaffolds.*

Технология трехмерной печати стремительно набирает популярность среди уже существующих методов создания биомедицинских имплантатов. Трехмерные сетчатые матрицы, полученные методом аддитивных технологий, благодаря своей пористой структуре, напоминающей строение кости человека, уверенно зарекомендовали себя в качестве имплантатов для поврежденных частей тела. Главные преимущества изделий, полученных с использованием «трехмерной печати», – это легкость и пористость – характеристики материалов, которые очень ценны для имплантологии.

В ряде случаев, когда материал имплантата является биоинертным, стоит вопрос о нанесении биосовместимых покрытий для улучшения срастания имплантата с тканями организма [1]. Также актуален вопрос о проникновении покрытия во внутреннее пространство трехмерного композита. В связи с этим данная работа посвящена исследованию морфологии и фазового состава покрытия на основе гидроксиапатита (ГА), нанесенного на скэффолд из титанового сплава методом ВЧ-магнетронного осаждения. Известно, что столкновительный режим переноса распыленных атомов применяют для нанесения относительно равнотолщинных слоев на подложки со сложным рельефом, а также запыления их обратной стороны.

Материалом исследования послужил сетчатый композит на основе титанового сплава ВТ6 (Ti6Al4V), приготовленный методом трехмерного прототипирования с использованием плавки электронным пучком на установке ARCAM. Детальная информация условий формирования скэффолдов представлена в работе [1]. В качестве материала покрытия был выбран ГА с химической формулой $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, Нанесение

покрытия осуществлялось на установке с магнетронным источником COMDEL (13,56 МГц) при мощности 400 Вт, давлении аргона 0,4 Па в течение 8 часов. ГА характеризуется биосовместимостью, а также способствует быстрому и надежному заполнению костных трещин и зазоров вокруг имплантата, что увеличивает зону контакта с костью.

Фазовый состав и структура покрытия были исследованы методом рентгеновской дифракции (XRD-7000, Shimadzu, Япония) с использованием CuKα- излучения (λ = 0,154 нм) в диапазоне углов 2Θ от 10° до 60° со скоростью сканирования 2,0°/мин, шагом 0,02°, временем экспозиции 1,0 сек при 30 кВ и 30 мА. Исследование морфологии покрытия проводилось с помощью сканирующих электронных микроскопов (FESEM, Quanta-200, FEI, США; CamScan MV2300 SEM, Великобритания).

Типичные фотографии поверхности сетчатого композита на основе титанового сплава, приготовленного методом трехмерной печати до и после получения биосовместимого покрытия на основе ГА, приведены на рисунке 1. Исследуемый скэффолд представляет собой непрерывную пространственную сетку, состоящую из систем тонких «проволочек» с диаметром сечения около 350

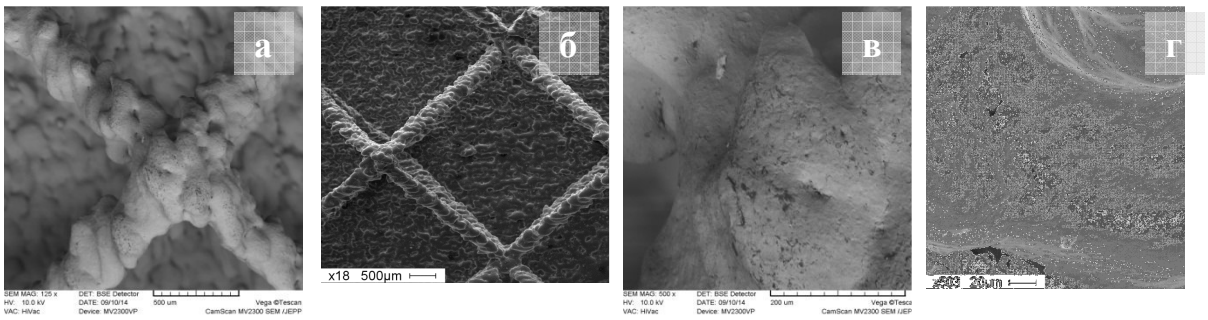


Рис.1. СЭМ изображение сетчатого титанового композита до нанесения покрытия (а,в) и после (б,г)

мкм, размер одной ячейки 5×5 мм. ГА покрытие повторяет рельеф поверхности. Однако, при сравнении поверхности до и после осаждения покрытия, наблюдаются некоторое сглаживание микрорельефа в результате запыления углублений кальций-фосфатом.

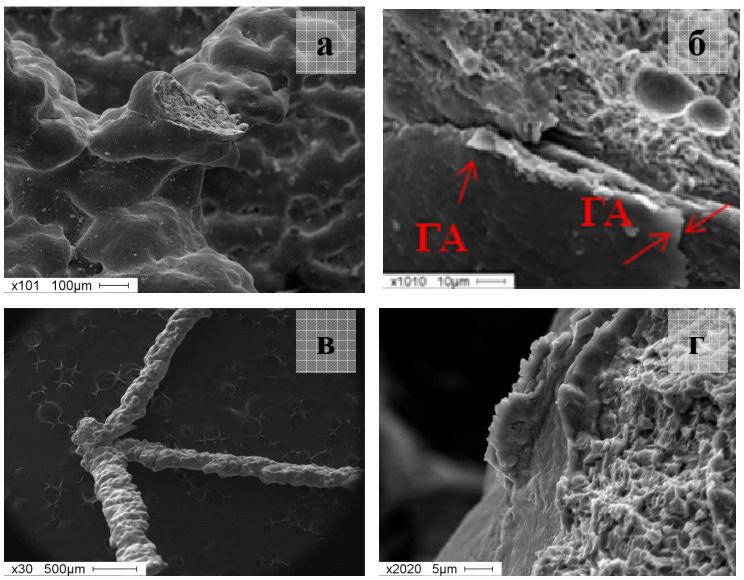


Рис.2. СЭМ изображение сетчатого композита на основе титанового сплава, приготовленного методом трехмерной печати с покрытием ГА (а-г)

Для выявления проникновения ГА во внутреннее пространство скэффолда данный образец с покрытием был подвержен резке (рис.2).

Из результатов микроскопии после отрезания части сетки можно наблюдать явную границу перехода от титанового композита к покрытию (рисунок 2, б,г). Типичный спектр энергорассеивающей рентгеновской (EDX) спектроскопии приведен на рисунке 3а. Исследование элементного состава показало присутствие на поверхности Ca, P, C и O.

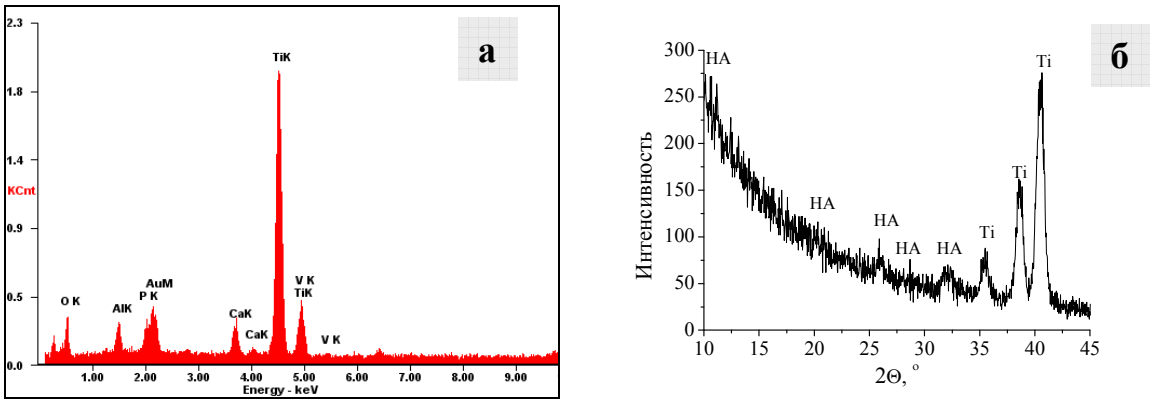


Рис. 3. EDX-спектр (а) и дифрактограмма титанового скэффолда с ГА покрытием (б)

Структура и фазовый состав являются очень важными характеристиками, поскольку оказывают определяющее влияние на функциональные свойства покрытий.

На рисунке 3б приведена типичная дифрактограмма сетчатого образца на основе титанового сплава с кальций-фосфатным покрытием. Рефлексы при 25,9° (002), 31,8 (211), 32,2 (112), 32,9 (300) на дифрактограмме соответствуют гексагональной структуре ГА. Максимальное значение интенсивности соответствует рефлексу при 31,8 (211), однако рефлекс при 25,9° (002) имеет интенсивность выше, чем табличное значение. Необходимо отметить, что данное явление наблюдалось ранее в работе [2].

Определены параметры решетки a = 9,4042 и c = 6,8875 Å, соответствующие параметрам ГА гексагональной сингонии пространственной группы P63/m. Оценка величины ОКР для ГА пленок, сформированных при этих условиях, дает значение 32±9 нм.

Таким образом, исследование морфологии поверхности скэффолда показало, что в результате запыления углублений фосфатом кальция произошло некоторое сглаживание микрорельефа. В ходе фазового анализа были получены рефлексы, соответствующие гексагональной структуре ГА. При этом отмечено, что интенсивность рефлекса при 25,9° (002) выше табличного значения, что наблюдалось ранее [3]. Результаты энергодисперсионного анализа показали, что ВЧ-магнетронное осаждение позволяет нанести требуемое покрытие не только на поверхности трехмерного образца, но и внутри. Полученные результаты будут использованы при дальнейших исследованиях.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ 15-13-00043. Авторы выражают благодарность М.С. Сыртанову за помощь в исследовании фазового состава покрытия и П. Скоглунд – в создании скэффолдов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коптюг А., Рённар Л.Е., Бэкстрем М. Многомасштабное поверхностное структурирование биомедицинских имплантатов, изготовленных по технологии электронно-лучевого плавления: требования, преимущества, проблемы // Международная конференция аддитивных технологий. - Вена, 2014. Австрия , 15-17 октября 2014 г. – 2014.
2. Сурменева М. А. и др . Получение покрытия на основе кремний содержащего гидроксиапатита методом магнетронного распыления: структура и исследование поведения клеток MG63 in vitro// RSC Advances . - 2013. - Т. 3. - № . 28. - С. 11240-11246.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОКРЫТИЯ ГИДРОКСИАПАТИТА НА МАГНИЕВОМ СПЛАВЕ AZ31 МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ ПОСЛЕ ТЕСТА НА БИОАКТИВНОСТЬ В РАСТВОРЕ SBF

К.Х. Шагабуддинов, Т.М. Мухаметкалиев, М.А. Сурменева
Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н.. Р.А. Сурменев
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: rsurmenev@mail.ru

INVESTIGATION OF AZ31 MAGNESIUM ALLOY COATED WITH HYDROXYAPATITE BY IR-SPECTROSCOPY AFTER BIOACTIVITY TEST IN SBF

K.K. Shagabuddinov, T.M. Mukhametkaliyev, M.A. Surmeneva,
Scientific Supervisor: associate professor, R.A. Surmenev
National Research Tomsk Polytechnic University, 634050, Russia, Tomsk, Lenina ave., 30
E-mail: rsurmenev@mail.ru

Abstract. *The uncoated and hydroxyapatite (HA) coated samples of AZ31 magnesium alloy were immersed in simulated body fluid (SBF) for 7 days. The HA coating was deposited by radio-frequency magnetron sputtering. The structure, chemical composition, morphology of samples were carried out by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM). The investigation showed that corrosion rate of the HA coated AZ31 magnesium alloy decreased compared with the bare alloy.*

В настоящее время изучение магниевых сплавов является актуальным и перспективным для применения в качестве материалов в современной имплантологии. Сплавы магния обладают широким рядом свойств для данных целей [1], таких как: модуль Юнга близкий к свойствам человеческой кости (≈40 Гпа), отсутствие токсического влияния на организм, биодеградация, кроме того магний является естественным элементом метаболизма человека. Однако у магниевых имплантатов низкая коррозийная устойчивость в хлоридсодержащей среде организма. И в данном случае имплантаты преждевременно теряют свои механические свойства, до наступления полного восстановления костного перелома. В связи с данной проблемой, активно ведутся исследования по улучшению коррозионной стойкости магниевых сплавов [2], путем добавления легирующих элементов, создания защитных покрытий и т.д. Создание антикоррозионного, кальцийсодержащего защитного покрытия на магниевом сплаве один из перспективных методов улучшения коррозионной стойкости магниевых сплавов [3]. Данное сочетание позволяет получить максимальную биосовместимость имплантата с костной тканью, и увеличения коррозийной стойкости на несколько порядков [4]. Целью данной работы было исследование поверхности покрытий на основе гидроксиапатита (ГА), сформированных при помощи высокочастотного (ВЧ)-магнетронного распыления, методом инфракрасной (ИК) спектроскопии до и после погружения в раствор, имитирующий внеклеточную жидкость по минеральному составу (SBF).

В качестве объекта исследования был выбран магниевый сплав AZ31. Размеры образцов составили 15x15x1 мм^3 (ширина x длина x толщина). Перед нанесением покрытия образцы проходили следующие

этапы подготовки: обработка наждачной бумагой SiC (до 2500), полировка алмазной пастой (размеры частиц 3 мкм), ультразвуковая очистка в ацетоне. Осаждение покрытия толщиной 1200±250 нм осуществлялось при помощи, автоматизированной вакуумной ионно-плазменной установки COMDEL (Россия, 13,56 МГц) при мощности 500 Вт в атмосфере чистого аргона и рабочем давлении 0,4 Па. Материалом мишени для распыления служил порошок ГА, синтезированный механохимическим методом. Регистрация ИК-спектров исследуемых образцов производилась на спектрометре «Jasco FT-IR 6300» в атмосферных условиях и диапазоне волновых чисел 7800-550 $см^{-1}$. Измерения проводились в режиме полного внутреннего отражения (ATR) с помощью Si/ZnSe кристалла при спектральном разрешении 4 $см^{-1}$. Исследование морфологии покрытия проводили с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, FEI Quanta 200 3D, EDAX) в условиях высокого вакуума. Для исследования биоактивности *invitro,* образцы погружали в раствор SBF (150 мл), на 7 дней при температуре 37±1 °C. SBF-раствор был подготовлен по методике, описанной в данном исследовании [5]. Производилось взвешивание образцов до и по истечению 1, 3 и 7 дней погружения в SBF.

На Рис. 1. представлены результаты СЭМ образцов с покрытием ГА и без покрытия после 7 дней погружения в SBF. Из анализа полученных результатов можно сделать вывод, что магниевый сплав с покрытием ГА демонстрирует лучшую коррозийную устойчивость, чем образец без покрытия.

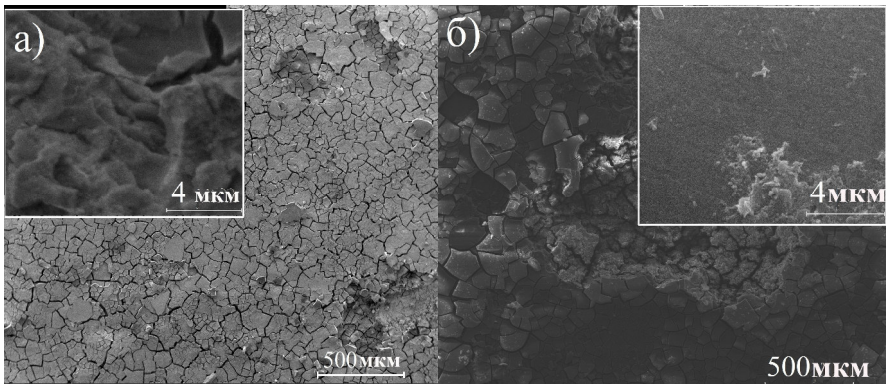


Рис. 1. Результаты СЭМ исходного сплава AZ31 (а) и с покрытием ГА (б)после 7 дней теста на биоактивность

ИК-спектры образцов с ГА покрытием были получены после 1, 3 и 7 дней погружения в SBF-растворе. Результаты представлены на Рис. 2. Рефлексы интенсивности на частотах 600 и 559 $см^{-1}$, относящиеся к фосфатным группам, указывают на кристаллическую структуру апатита. Рефлексы на 1002, 1453, 1654, 3626 $см^{-1}$ принадлежат PO_4^{3-}, CO_3^{2-}, H_2O, OH^- (Рис. 2) [6]. Результаты показали, что колебательные полосы 596, 569, 958, 1006 $см^{-1}$ представляют собой типичные пики PO_4^{3-}. Колебательные полосы при 1438 и 1559 $см^{-1}$ относятся к молекулярным соединениям CO_3^{2-}. Согласно [7], предполагается, что пики 1654 и 1738 $см^{-1}$, характерны для молекул воды. Колебательные полосы при 3468, 3626 $см^{-1}$ принадлежат OH^-. Рефлекс на 550 $см^{-1}$ относится к MgO [8]. Увеличение интенсивности пиков C-O и H-O в случае образцов с ГА покрытием по сравнению с образцами без покрытия свидетельствует о постепенном растворения покрытия и образования продуктов коррозии, таких как гидромагнезит, брушит, несквегонит [9].

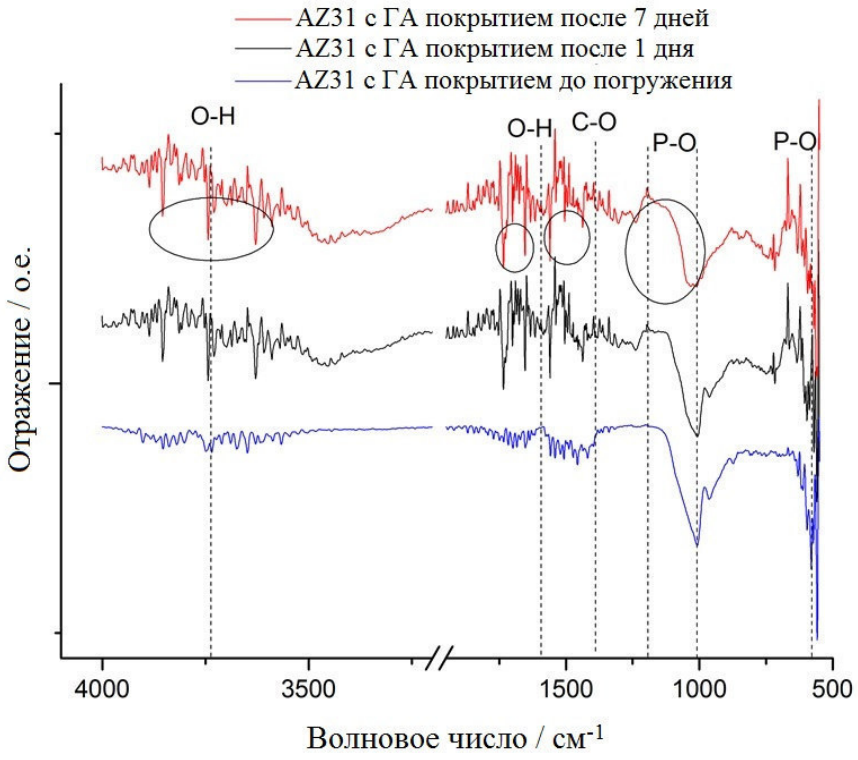


Рис. 2. ИК-спектры магниевого сплава AZ31, с ГА покрытием, до и после погружения в SBF-раствор

На Рис. 3. представлена диаграмма изменения массы образцов в SBF-растворе на протяжении 7 дней. Резорбция наблюдалась для всех типов исследуемых образцов, кроме того, у образца с ГА покрытием после 3 дней погружения, наблюдается незначительное увеличение массы. Данный результат может обуславливаться осаждением кальций-фосфатов или образованием продуктов коррозии на поверхности сплава с покрытием ГА [10]. Установлено, что после 7 дней погружения в SBF-растворе покрытие частично растворяется вследствие уменьшения массы образцов.

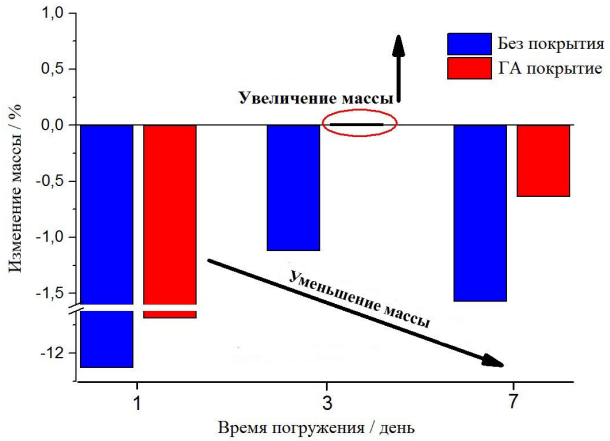


Рис. 3. Изменение массы сплавов магния с ГА покрытием и без, в течение 1, 3, и 7 дней погружения в растворе SBF

В результате *in vitro* исследования на биоактивность, магниевого сплава AZ31 с ГА покрытием, полученного методом ВЧ-магнетронного распыления, с погружением в SBF-раствор, установлено, что потеря массы образцов с ГА покрытием оказалась в 2,5 раза меньше, чем у исходных образцов,

свидетельствуя об улучшении коррозионной стойкости сплава. Полученные результаты показывают, что ГА покрытие на поверхности магниевого сплава AZ31 позволяет снижать и контролировать скорость биодеградации, улучшая биосовместимость и биоминерализацию поверхности.

Авторы выражают благодарность за финансовую поддержку Российскому научному фонду (14-13-00274). Также мы благодарны за помощь при формировании ГА покрытий Е.С. Мельникову, проведении измерений ИК спектроскопии А. Владеску, И. Пана и исследовании на биоактивность К. Котруту и Д. Врančану.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Черный В. Н. Перспективы применения биодеградирующих сплавов на основе магния в остеосинтезе // Запорожский медицинский журнал. – 2013. – №. 6 (81).
2. Witte F. et al. Biodegradable magnesium–hydroxyapatite metal matrix composites // Biomaterials. – 2007. – Т. 28. – №. 13. – С. 2163-2174.
3. Witte F. et al. In vitro and in vivo corrosion measurements of magnesium alloys // Biomaterials. – 2006. – Т. 27. – №. 7. – С. 1013-1018.
4. Dorozhkin S. V. Calcium orthophosphate coatings on magnesium and its biodegradable alloys // Acta biomaterialia. – 2014. – Т. 10. – №. 7. – С. 2919-2934.
5. Kokubo T., Takadama H. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? // Biomaterials. – 2006. – Т. 27. – №. 15. – С. 2907-2915.
6. Alvarez-Lopez M. et al. Corrosion behaviour of AZ31 magnesium alloy with different grain sizes in simulated biological fluids // Acta Biomaterialia. – 2010. – Т. 6. – №. 5. – С. 1763-1771.
7. Xin Y. et al. Influence of aggressive ions on the degradation behavior of biomedical magnesium alloy in physiological environment // Acta Biomaterialia. – 2008. – Т. 4. – №. 6.
8. Jönsson M., Persson D., Thierry D. Corrosion product formation during NaCl induced atmospheric corrosion of magnesium alloy AZ91D // Corrosion Science. – 2007. – Т. 49. – №. 3. – С. 1540-1558.
9. Pardo A.l. Corrosion behaviour of magnesium/aluminium alloys in 3.5 wt.% NaCl // Corrosion Science. – 2008. – Т. 50. – №. 3. – С. 823-83410.
10. Rhee, S.H., J. Tanaka. Hydroxyapatite Coating on a Collagen Membrane by a Biomimetic Method // Journal of the American Ceramic Society. - 1998. - Т 81. - №11. - С. 3029-3031.

КРИСТАЛЛОГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ СООТНОШЕНИЯ В СОЕДИНЕНИЯХ СО СТУКТУРОЙ A15

С.А. Шалыгин, Н.О. Солоницина, И.А. Рахманова
Научный руководитель: профессор д.ф.-м.н. А.А. Клопотов, профессор д.т.н. Ю.С. Саркисов
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр.Ленина,30, 634050
Томский государственный архитектурно-строительный университет,
Россия, г.Томск, пл. Соляная 2, 634003
E-mail: ir9039508837@yandex.ru

GEOMETRICAL FEATURES OF CRYSTALS IN A15 COMPOUNDS

S.A.Shalygin, N.O. Solonitsina, I.A. Rahmanova
Scientific Supervisor: Prof. Dr. A.A. Klopotov, Prof. Dr. Yu.S. Sarkisov
Tomsk Politechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str, 30, 634050
Tomsk State university of Architecture and Building, Solyanaya square, 634003 Tomsk
E-mail: ir9039508837@yandex.ru

Abstract. *The paper deals with the search for general geometrical features of crystals in binary alloys having an A15 crystal structure of A_3B stoichiometric composition. The block diagrams are constructed for the size factor distribution in A15 crystal structures. The effect of the size factor on the stability of intermetallic compounds having an A15 crystal structure and the correlation between A15 crystal structure fields and the size factor are shown in this paper.*

В проблеме создания материалов с заданными функциональными свойствами центральное место занимают вопросы, связанные с природой образования и устойчивости структурно-фазовых состояний в многокомпонентных сплавах в зависимости от химического состава. При ответе на эти вопросы в современной металлофизике использованы самые разные подходы: квантовомеханические, основанные на расчёте зонных спектров металлических соединений, расчёты стабильности кристаллических структур из первых принципов с использованием методов псевдопотенциалов, методов функционала плотности и др.

В настоящее время окончательное решение этой задачи далеко до завершения. Поэтому для дальнейшего продвижения в этом направлении в металлофизике активно продолжаются работы по экспериментальному определению, расчету, сбору и классификации структурных данных различных кристаллических как металлических, так и неметаллических соединений. Кристаллофизические и кристаллохимические подходы основаны на описании кристаллических структур и поиске общих закономерностей условий их стабильности в зависимости от элементного состава.

Механизмы образования и условия стабильности кристаллических структур зависят от соотношения и сочетания нескольких параметров атомов. К этим параметрам относится размерный фактор, который может быть выражен, как в соотношениях радиусов элементов R_B/R_A или $\delta=1 - R_B/R_A$ [1,2].

Условия образования различных кристаллических структур в зависимости от элементного состава исследуются давно. Массальский и Кинг [3] показали в многочисленных бинарных фазах системы CuZu существование отрицательного отклонение от аддитивного атомного объема. Позднее отрицательные отклонения от правила Зена обнаружены в сицилидах (6-16%) [4], в большинстве промежуточных фазах типа Ti_2Ni, Cr_3Si, $CuAl_2$, $MoSi_2$, $NaZn_{13}$ [2]. Для большинства упорядоченных фаз также наблюдали, отрицательное отклонение от правила Зена [5], и величина $\Delta\Omega=\Omega_i^{экс.}-\Omega_i^{теор.}< 0$ получила название « сверхструктурное сжатие». Существует взаимосвязь между величиной сверхструктурного сжатия и факторами Юм - Розери [4,5].

Одним из уникальных свойств, которыми обладают металлы и сплавы является явление электрической сверхпроводимости. Следует особо отметить, что сверхпроводимость обнаружена в сплавах, состоящих из несверхпроводящих компонентов. К ним принадлежит значительный класс интерметаллических соединений переходных металлов состава A_3B со структурой A15, которые проявляют сверхпроводящие свойства с высокими критическими параметрами. Из известных 79 бинарных соединений с A15 структурой порядка 60 обладают сверхпроводящими свойствами. Поэтому понятен повышенный интерес к сплавам со структурой A15.

Атомы сорта *B* занимают положение в узлах ОЦК решетки. Атомы *A* размещаются на гранях куба попарно, образуя три ортогональные линейные цепочки в направлениях <100>. Атомы в парах обладают минимальным расстоянием равным половине длины элементарной ячейки.

Большинство этих соединений имеют узкие области гомогенности. Для ванадиевых фаз области гомогенности достигают значительной ширины (до 10…12 ат. %). Во многих системах наблюдается отклонение действительного состава фаз типа A15 от их идеального стехиометрического состава, как правило, в сторону B-компонента.

Роль размеров атомов при формировании сплавов со структурой A15 можно выявить при помощи анализа статистических диаграмм от размерного фактора R_B/R_A в в бинарных сплавах состава A_3B. Здесь R_A – размер эффективных радиусов атомов сорта *A*, полученных из структурных данных для чистых металлов. R_B – радиусы атомов сорта *B* [6]. Из гистограммы структуры A15 от размерного фактора видно, что основная масса сплавов с данной структурой существует в области значений R_B/R_A <1 (рис. 1*a*).

Вид гистограммы отражает полимодальный характер распределения сплавов со структурой A15 от размерного фактора. Первый основной максимум почти симметрично расположен относительно значения R_B/R_A =1. Второй более слабый и более размытый максимум приходится на область R_B/R_A >1. Судя по размерному фактору, сплавы со структурой A15 в основном устойчивы, когда размеры атомов основного компонента меньше размеров атомов неосновного компонента. Если этого не происходит, то это возможно связано с тем обстоятельством, что в этих сплавах начинают играть более важную роль другие факторы. Здесь уместно напомнить, что рассмотрение кристаллической структуры A15 здесь нами основано на представлении атомов жесткими сферами определенного радиуса. В действительности в этих сплавах происходит деформация атомов в кристаллической решетке более сложным образом. Так в [7] утверждается, что форма атомов, даже в чистых металлах, например, Be и Cd с ГПУ решеткой, может отклоняться от сферической под воздействием полей от соседних атомов и больше соответствовать по форме эллипсоиду вращения.

Из анализа гистограммы распределения структуры A15 от размерного фактора следует, что половина сплавов с A15 структурой образуются при условии R_B/R_A <1 т.е. основной элемент имеет большие атомные радиусы. При этих условиях и отклонение атомных радиусов не должно превышать 10%. Вторая половина сплавов имеет противоположное соотношение между радиусами, т.е. R_B/R_A >1. При этих условиях сплавы с A15 структурой могут существовать при значительном различии в атомных радиусах, и это различие может достигать величины порядка 30% (рис. 1*а*).

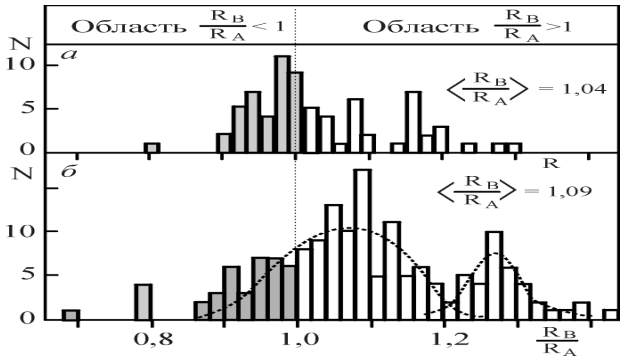


Рис. 1. Гистограммы сплавов со структурами A15 (а) и $L1_2$ (б) от размерного фактора

Гистограмма распределения сплавов структуры $L1_2$ для стехиометрических составов A_3B имеет другой вид (рис. 1 *б*). Напомним, что у этой структуры в центре граней кубической элементарной ячейки находится только один атом сорта *A*. Для этой структуры, наоборот, основная масса сплавов с $L1_2$ структурой существует в области значений R_B/R_A >1. Все это дополнительно отражает кристаллогеометрические особенности структуры A15 в сравнении с другими структурами. Ранее нами в [8] при изучении влияния размерного фактора на область существования фаз со структурой типа A15 было показано, что отклонение атомных радиусов ±10% является преимущественным. Таким образом, выявлена важная роль соотношения объемов различных полиморфных модификаций для оценки условий стабильности для сплавов с A15 структурой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лавес Ф. Кристаллическая структура и размеры атомов//Теория фаз в сплавах. М.: Металлургия. - 1961. СП 1-199.
2. Теория фаз в сплавах / Под ред. Уманского Я.С. – М.: Металлургиздат. 1961.-357с.
3. Массальский Т.В. Физическое металловедение-М.: Мир. 1968. С144-214.
4. ПирсонУ. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов. - М.:Мир. -1977. - Ч.1. -420с.
5. Козлов Э.В., Дементьев В.М., Кормин.Н.М., Штерн Д.М. Структуры и стабильность упорядоченных фаз. - Томск: ТГУ. - 1994.- 247 с.
6. Матвеева Н.М., Козлов Э.В. Упорядоченные фазы в металлических системах. - М.: Наука. - 1989. – 247 с.
7. Титоров Д.Б. Формирование плоских и пространственных структур из сферических тел с взаимопроникающими оболочками//Кристаллография. 2001.- №1. - С.25-26
8. Кормин Н.М., Солоницина Н.О., Козлов Э.В. Кристаллохимические особенности фаз со структурой типа A15//Изв. ВУЗов. Физика. 1991. - №12. - С.85-88.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТЕХНИЧЕСКИ ЧИСТОГО АЛЮМИНИЯ, ПОДВЕРГНУТОГО КОМБИНИРОВАННОЙ ОБРАБОТКЕ

А.Р. Шамиева, О.С. Толкачев, Е.А. Петрикова
Научный руководитель: профессор, д. ф.-м. н. Ю.Ф. Иванов
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: shamieva_nastya@mail.ru

STRUCTURE AND PROPERTIES OF TECHNICALLY PURE ALUMINIUM SUBJECTED TO THE COMBINED PROCESSING

A.R. Shamieva, O.S. Tolkachev, E.A.Petrikova
Scientific Supervisor: Prof., Dr. Yu.F. Ivanov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: shamieva_nastya@mail.ru

Abstract. *Performed the combined processing of technically pure aluminum of the A7 consisting in nitriding in plasma of the gas category of low pressure of system film (alloy 12X18H10T, 0,5 μm) / (A7) substrate, subjected to preliminary radiation by an intensive pulse electron beam of sub millisecond duration of influence. Revealed formation in a surface layer of submicro- and nanocrystal multiphase structure, the main phase which is nitride of aluminum. It is established that proposed the combined processing allows multiple to increase tribological (wear resistance) and strength (hardness) characteristics of the modified material.*

Широко распространенным видом поверхностного упрочнения является химико-термическая обработка, заключающаяся в сочетании термического и химического воздействия на металлы и сплавы для изменения химического состава, структуры и свойств поверхностного слоя обрабатываемого материала, обусловленного диффузионным насыщением поверхностного слоя материала неметаллами (C, N, Si, B и др.) или металлами (Cr, Ti и др.) в процессе выдержки при определенной температуре в активной жидкой, твердой (порошковой) или газовой среде [1]. С помощью химико-термической обработки увеличиваются износостойкость поверхности, твердость и коррозионная стойкость материала. Высокая твердость азотированного слоя объясняется тем, что азот, проникая в поверхностный слой металла, образует химические соединения, называемые нитридами. Они имеют высокую твердость, а главное – выделяются в виде наноразмерных частиц, устойчивых к термическому воздействию. К примеру, соединение AlN переходит в газовую фазу при температуре 2450 ^{0}C без плавления, алюминий плавится уже при температуре 660 ^{0}C [2]. Как всегда в таких случаях, атомная решетка азотируемого материала вокруг мест выделения нитридов искажается, в результате чего возникают многочисленные препятствия для перемещения дислокаций, что способствует упрочнению модифицированного слоя [3].

Алюминий и его сплавы широко используются в промышленности благодаря достаточно большой удельной прочности, удовлетворительной коррозионной стойкости и хорошей обрабатываемости механическими методами. Однако наряду с этими преимуществами алюминий обладает малой

твердостью и невысокой износостойкостью. Диффузное насыщение поверхности алюминия ионами азота позволяет в той или иной мере минимизировать эти недостатки, однако для реализации процесса азотирования алюминия необходимо решить ряд специфических проблем. Первая проблема заключается в том, что поверхность алюминия и его сплавов, как правило, покрыта оксидами, и для обеспечения надежного поступления азота на обрабатываемую поверхность необходима эффективная очистка поверхности в процессе азотирования. При этом наиболее распространенная химическая очистка поверхности водородом оказывается не эффективной, так как алюминий сам является восстановителем. Это вызывает необходимость интенсифицировать процесс ионной очистки при азотировании или непосредственно перед ним. Другой проблемой азотирования алюминия является формирование на его поверхности пленки нитрида алюминия, которая, с одной стороны, препятствует поступлению азота вглубь образца, а с другой, являясь диэлектриком, осложняет подачу потенциала на обрабатываемые изделия в процессе ионного азотирования. Наличие диэлектрической пленки на азотируемой поверхности приводит к тому, что заряд ионов не может стекать во внешнюю цепь и накапливается на поверхности, что приводит к электрическому пробою пленки нитрида алюминия и ее разрушению с образованием катодного пятна на обрабатываемой поверхности.

Целью настоящей работы является анализ структуры и свойств технически чистого алюминия, подвергнутого комбинированной обработке, включающей на завершающей стадии насыщение поверхностного слоя материала азотом.

В качестве модифицируемого материала использовали технически чистый алюминий марки А7. Комбинированная обработка алюминия заключалась в следующем. На первом этапе на поверхность алюминия напыляли пленку сплава 12Х18Н10Т толщиной 0.5 мкм. Формирование пленки проводили на модернизированной установке ионно-плазменного напыления «Квинта». На втором этапе сформированную таким образом систему «пленка (сплав 12Х18Н10Т) / (А7) подложка» облучали интенсивным импульсным электронным пучком на установке «СОЛО». На заключительном этапе осуществляли азотирование модифицированной поверхности алюминия на установке ННВ-6.6-И1, дооснащенной плазмогенератором ПИНК. На образцы подавалось импульсное отрицательное смещение с частотой 50 кГц и регулируемыми амплитудой и коэффициентом заполнения импульса. Температура азотирования (540 ^{0}C) измерялась с помощью хромель-алюмелевой термопары, укрепленной на держателе образцов. В качестве плазмообразующего газа использовался азот. Длительность азотирования – 8 час.

Исследование поверхности модифицированных образцов, выполненное методами сканирующей электронной микроскопии, выявило формирование в поверхностном слое островковой структуры с размерами островков до 5 мкм (рис. 1, а). Размеры субструктуры островков изменяются в пределах от 100 нм до 500 нм (рис. 1, б).

Методами рентгенофазового анализа обнаружено формирование в поверхностном слое многофазного состояния, представленного алюминием, нитридом алюминия AlN и твердым раствором на основе железа α-Fe(Cr, Al) (рис. 2).

Выполнены трибологические испытания и установлено, что комбинированная обработка позволяет повысить износостойкость образцов технически чистого алюминия А7 более чем в ≈9 раз и снизить коэффициент трения в ≈1,3 раза. Методами наноиндентации построены профили твердости

модифицированных образцов технически чистого алюминия А7. Выявлено формирование упрочненного слоя толщиной до 30 мкм, твердость которого у поверхности модифицирования превышает твердость исходного материала в 4,5 раза.

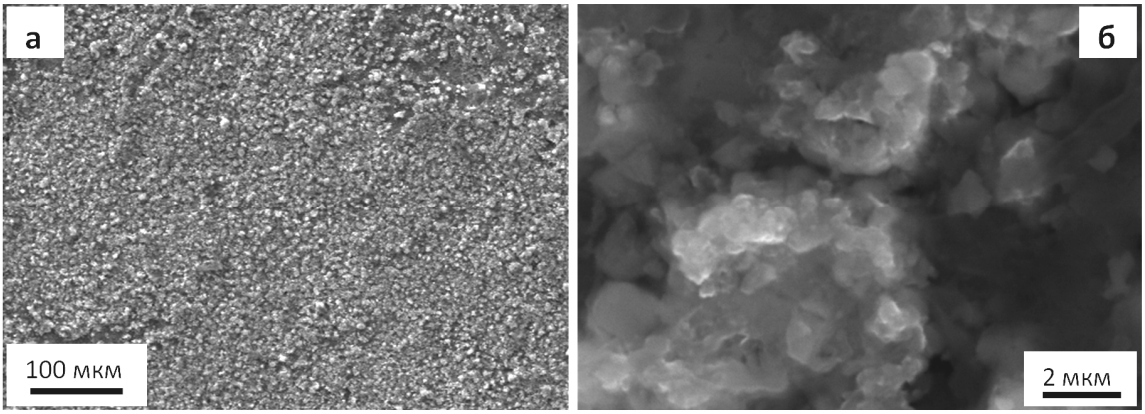


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение поверхности технически чистого алюминия марки А7, подвергнутого комбинированной обработке

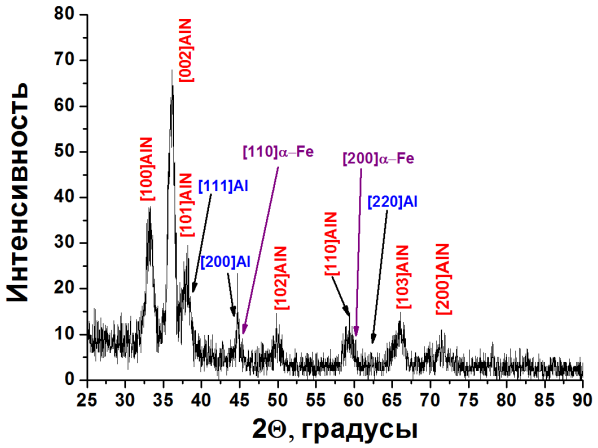


Рис. 2. Участок рентгенограммы, полученной с поверхности технически чистого алюминия марки А7, подвергнутого комбинированной обработке

Таким образом, в результате выполненных исследований продемонстрирована возможность многократного увеличения трибологических и прочностных характеристик технически чистого алюминия марки А7, подвергнутого комплексному легированию поверхностного слоя путем облучения системы «пленка (сплав 12Х18Н10Т, 0,5 мкм) / (А7) подложка» интенсивным электронным пучком и последующему азотированию в плазме газового разряда низкого давления.

Выражаем благодарность В.В. Шугурову, И.В. Лопатину и А.Д. Тересову за активное участие в обработке образцов технически чистого алюминия марки А7.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лахтин Ю.М., Арзамасов В.Н. Химико-термическая обработка металлов. – М.: Металлургия, 1984. – 256 с.
2. Захаров А.М. Диаграммы состояния двойных и тройных систем. – М.: Металлургия, 1978. – 112 с.
3. Гольдштейн М.И., Фарбер Б.М. Дисперсионное упрочнение стали. – М.: Металлургия, 1979. – 208 с.

ФИЗИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ШАРОВОЙ МОЛНИИ

С.И. Шершнев

Научный руководитель: к.т.н. А.С. Юдин

Научный консультант: к.т.н. М.В. Тригуб

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: hbrserega@gmail.com

PHYSICAL MODELING OF BALL LIGHTNING

S.I. Shershnev

Scientific Supervisor: A S Yudin

Scientific Consultant: M V Trigub

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: hbrserega@gmail.com

Abstract. *Lightning ball (LB) is one of the faintly studied natural phenomenon. All information about LB was obtained from eyewitnesses questioning. Nowadays there are experiences of creating LB, but nobody can create plasmoid, which would have lifetime more than one second. In this paper the LB creation experiment reveals that plasmoid better fit the LB description if solution contains certain amount of salt is presented. From obtained current waveforms and high speed camera images one can make a conclusion that when the current starts falling down from its maximum value the transition from gliding discharge to plasmoid forming begins. Ball shaped plasmoid have not been fixed. In the future investigations changing the solution salt composition and fixation of plasmoid spectrum are planned.*

Шаровая молния (ШМ) - одно из слабо изученных явлений природы. По свидетельствам очевидцев шаровая молния наблюдается в грозовую погоду, хотя встречалась в солнечную. Чаще всего она «выходит» из проводника с током или порождается линейными молниями, в редких случаях — неожиданно появляется в воздухе или может выйти из какого-либо предмета (дерево, столб).

По геометрии ШМ может представлять из себя не только сферу, но и эллипсоид, ленту и другие [2]. Основное предположение о составе вещества ШМ – низкотемпературная плазма.

Средние параметры ШМ по данным автора [1]: вероятность появления ШМ сферической формы - 90 ± 1%; диаметр - 23 ± 5 см; время жизни ШМ значительно превышает 1-2 с, но практически во всех случаях не более 2-3 мин. Половина ШМ исчезает за 13 секунд. энергия – 12.5 – 31.5 Дж ; цвет – белый, красный, оранжевый, желтый (80 ± 2%), голубой, синий, фиолетовый, зеленый (13 ± 1%); Световой поток ШМ сравним со световым поток лампы мощностью 100 Вт. ШМ обладает свойством прозрачности в видимом свете. Температура ШМ не превышает 200-300 °C. Сезонность – свыше 80% шаровых молний наблюдаются в летнее время. Излучая свет, шаровая молния почти совсем не излучает тепло. ШМ оказывает влияние на радиосвязь.

В настоящее время существует большое количество гипотез, объясняющих природу ШМ и механизм её инициирования. Первая опирается на наблюдения за возможными местами ударов линейных молний [3]. Во время этих наблюдений было обнаружено инициирование ШМ при ударе нисходящей линейной молнией в землю. Наблюдаемая ШМ просуществовала 1,3 с, её диаметр был равен 5 метрам, а скорость передвижения составила 10 м/с. Зарегистрированный спектр этой шаровой молнии показал значительное содержание в её составе ионов железа, кремния и кальция. Вторая группа гипотез основывается на инициировании плазмоида ШМ импульсным разрядом по поверхности воды. Было поставлено большое количество экспериментов [4-7], однако получить долгоживущий плазмоид не удалось. В одном из экспериментов, исследователи выделили три стадии развития плазмоида [7]:

В первой стадии весь процесс начинается с зажигания скользящего разряда на кончике катода. Структура разряда разрастается во всех направлениях и покрывает практически всю поверхность раствора, вследствие этого увеличивается разрядный ток.

Переход из первой стадии во вторую происходит, когда разрядный ток, достигает максимума и начинается его спад. На этой стадии из конденсатора в разряд поступает оставшаяся часть энергии. Когда скользящий разряд уменьшается и исчезает, появляется и растет яркий, осьминогоподобный плазмоид.

Переход из второй стадии в третью всегда происходит, когда разрядный ток становится пренебрежительно мал, независимо от экспериментальных условий. Округлый плазмоид отделяется от плазменной струи, возможно, состоящий из большого количества водяного пара.

В эксперименте планируется объединить две вышеназванных гипотезы, а именно - инициировать плазмоид поверхностным разрядом по электролиту, содержащему соли веществ, обнаруженных в спектре природной ШМ.

Экспериментальная установка для получения плазмоидов, а также её параметры в данном проекте аналогичны тем, что использовались ранее для получения плазмоидов [4-7]. А именно – емкость конденсатора - 300 мкФ при зарядном напряжении 3-9 кВ.

При проведении экспериментов предусмотрена возможность легко менять конструкцию электродов с целью введения наибольшей энергии в разряд, а соответственно, регулировать энергию плазмоида.

В исследованиях планируется получить долгоживущий плазмоид, используя поверхностный разряд в электролите, содержащем ионы Si, Ca, Fe, которые были обнаружены во время исследования природной ШМ.

Были произведены эксперименты на установке описанной выше. Условия эксперимента: экспозиция - 1/16000, зарядное напряжение - 9 кВ, проводимость воды – 2,35 мСм/см, электролит – водопроводная вода с добавлением NaCl. Разряд инициировался при положительной и отрицательной полярности центрального электрода. Для регистрации тока и напряжения использовался осциллограф Tektronix TPS2024, делитель напряжения ДНВ-25-3000, пояс Роговского CWT-1500 mini. С помощью камеры Casio FX-EH20 удалось зафиксировать первые две стадии формирования плазмоида.

При положительной полярности центрального электрода, во время развития разряда, на концах стримеров возникает яркое свечение, при отрицательной полярности такого эффекта не наблюдается.

Из полученных осциллограмм можно сделать вывод, что при падении тока от максимального значения начинается переход от скользящего разряда к образованию плазмоида. Зафиксировать

округлый плазмоид не удалось. В дальнейшем планируется изменить состав соли, а также зафиксировать спектр образовавшегося плазмоида с помощью спектрометра.

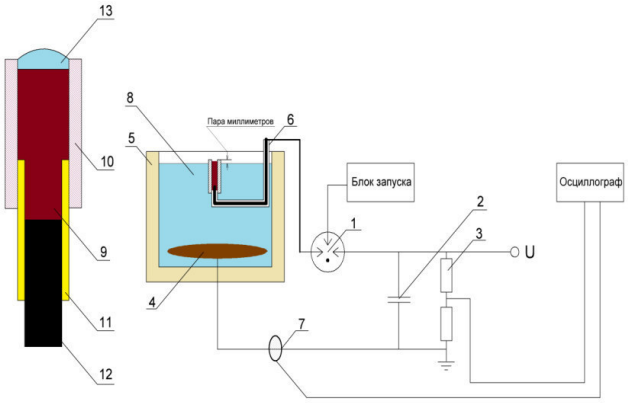


Рис.1. Экспериментальная установка для получения плазмоидов.
1 – Игнитронный разрядник. 2 – Конденсаторная батарея. 3 – Делитель напряжения. 4 – Кольцевой медный электрод. 5- Полиэтиленовый сосуд. 6 – Изоляция кабеля. 7 – Пояс Роговского. 8 – Раствор электролита. 9 – Угольный электрод (d = 5 мм). 10 –Кварцевая трубка. 11 – Цанговый зажим. 12- Кабель. 13 – Капля электролита.



Рис.2,3. 1 и 7 мс образования плазмоида. Первая стадия.

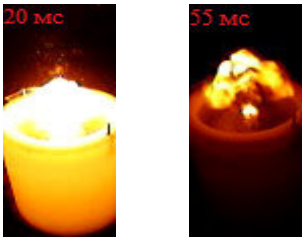


Рис.4, 5. 20 и 55 мс образования плазмоида. Вторая стадия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Б.М. Смирнов. Физика шаровой молнии // Успехи физических наук. – 1990. - Т. 160, вып.4, 6, 19 с.
2. Стаханов И.П. О физической природе шаровой молнии - Москва Энергоатомиздат, 1985 – 53, 88, 47 с.
3. Jianyong Cen, Ping Yuan, Simin Xue. Observation of the Optical and Spectral Characteristics of Ball Lightning// PHYSICAL REVIEW LETTERS. – 2013.
4. А.М. Бойченко, Шаровые молнии с временем жизни ≤1с, Журнал технической физики, 1999, т.69, вып.10
5. А.И. Егоров, С.И. Степанов, Долгоживущие плазмоиды – аналоги шаровой молнии, возникающие во влажном воздухе, Журнал технической физики, 2002, т.72, вып.12
6. A Versteegh, K Behringer, U Fantz, G Fussmann and S Noack. Long-living plasmoids from an atmospheric water discharge. Plasma sources science and technology. – 2008, вып. 17.
7. N Hayashi, H Sasaki, T Mohri, T Kajiwara, T Tanabe , Nature of Luminous Body Produced by Pulsed Discharge on a Electrolyte Solution in The Atmosphere, Proceedings of International Conference on Gas Discharges and Their Application. – 2010, 312-315 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ КУБОВЫХ ОСТАТКОВ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ АЭС

А.П. Шеховцова

Научный руководитель: доцент, к.ф-.м.н. А.Г. Каренгин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: nessheh@gmail.com

INVESTIGATION OF PLASMA TREATMENT OF LIQUID RADIOACTIVE VAT RESIDUE FROM NPP

A.P. Shekhovtsova

Scientific Supervisor: Associate Prof., PhD A.G. Karengin

National Research Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: nessheh@gmail.com

Abstract. *This article presents results of thermodynamic modeling of plasma treatment process of liquid radioactive vat residue generated at NPP in the form of optimal composition (water-salt organic compositions). The calculations are performed in a wide range of temperatures (300-4000 K) and mass fractions of air plasma coolant (0.1-0.9). The results of the research could be used in the development of energy-efficient technologies of plasma treatment of evaporation products of liquid radioactive waste from NPP (particularly in the form of the vat residue).*

В ходе эксплуатации атомных реакторов на АЭС накоплены и размещены в пристанционных хранилищах огромные объемы продуктов выпарки жидких радиоактивных отходов в виде кубовых остатков. В настоящее время хранилища многих АЭС заполнены на 80-90 %.

Применяемые методы отверждения таких отходов многостадийны, требуют значительных энерго- и трудозатрат, экологически небезопасны и не обеспечивают значительного сокращения объемов конечного радиоактивного продукта [1].

Плазменная обработка является одностадийным, гибким и наиболее универсальным методом получения из диспергированных водно-солевых растворов металлов как простых, так и сложных оксидов металлов многоцелевого назначения [2]. Основными достоинствами способа является: высокая скорость процесса; большое число каналов воздействия на физико-химические свойства целевых продуктов; возможность синтеза сложных оксидных соединений, а также высокая химическая активность получаемых целевых продуктов. Однако данная технология требует значительных энергозатрат на их обработку (до 4 МВт·ч/т).

Существенное снижение энергозатрат может быть достигнуто при плазменной обработке кубовых остатков в виде оптимальных по составу горючих водно-солеорганических композиций [3].

В работе представлены результаты термодинамического моделирования процесса плазменной обработки кубовых остатков, имеющих следующий характерный химический состав (таблица1):

Таблица 1

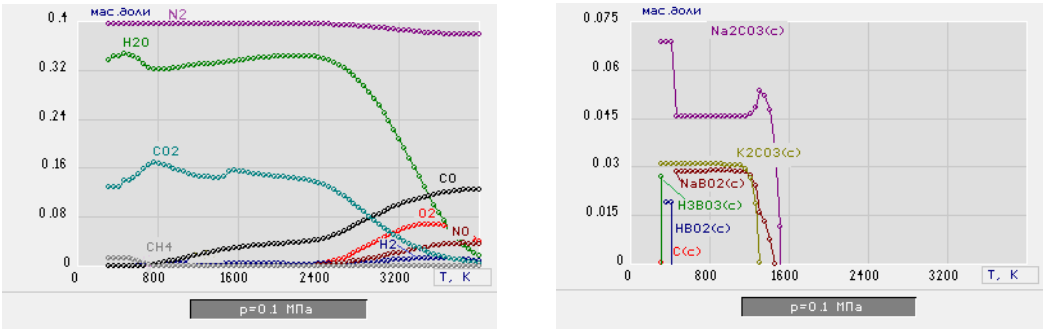
Характерный химический состав кубового остатка для реактора типа ВВЭР[1]

Показатель	Содержание, г/л
Общее солесодержание	300 – 400
Азотнокислый натрий и калий	200 –250
Оксалат натрия ($Na_2C_2O_4$)	25 – 28
Соединения борной кислоты в пересчете на $Na_2B_4O_7$	50 – 60
Карбонат натрия Na_2CO_3	20 – 25
Едкий натр NaOH	25 – 30
Органические вещества, включая СПАВ	30 – 40
Взвешенные вещества (шлам)	5 – 10
Содержание сухих веществ в уплотненном слое шлама	200

На первом этапе были проведены расчеты показателей горения различных по составу водно-солеорганических композиций (ВСОК) на основе кубовых остатков и этанола, и определен состав горючей композиции, имеющей низшую теплоту сгорания не менее 8,4 МДж/кг [4]: ВСОК: (80% кубовый остаток: 20% этанол).

Для определения оптимальных режимов исследуемого процесса проведены расчёты равновесных составов газообразных и конденсированных продуктов плазменной обработки кубовых остатков в виде ВСОК в воздушной плазме. Для расчётов использовалась лицензионная программа «TERRA».

На рисунках 1,а и 1,б представлены характерные равновесные составы газообразных и конденсированных продуктов плазменной обработки кубового остатка при массовой доле воздушного плазменного теплоносителя 50%.



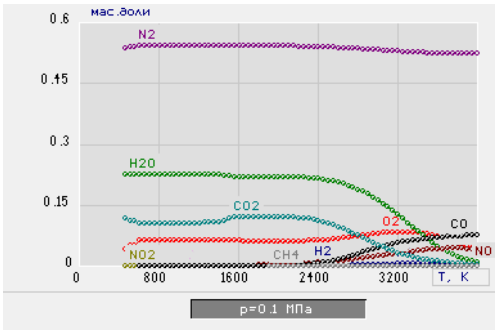
а) *б)*

Рис. 1. Равновесный состав газообразных (а) и конденсированных (б) продуктов плазменной переработки кубовых остатков в воздушной плазме(50% Воздух : 50% ВСОК)

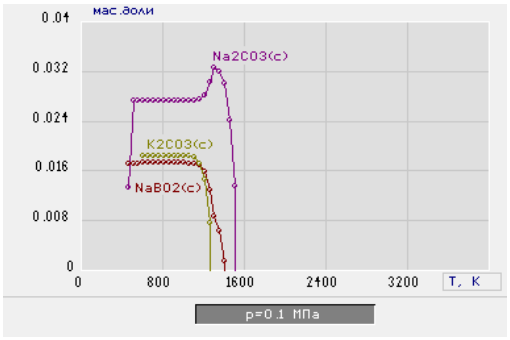
Из анализа равновесных составов следует, что при массовой доле воздушного плазменного теплоносителя 50% основными газообразными продуктами плазменной обработки горючих отходов переработки кубовых остатков в виде ВСОК при температурах до 1500 К являются N_2, H_2O, и CO_2.

В интервале температур 800-1500 К образуются сложные соединения HBO_2, H_3BO_3, Na_2CO_3, Na_2BO_2 и K_2CO_3 в конденсированной фазе, а также незначительное количество сажи С(с).

На рисунках 2,а и 2,б представлены характерные равновесные составы газообразных и конденсированных продуктов плазменной переработки кубового остатка при массовой доле воздушного плазменного теплоносителя 70%.



а)



б)

Рис.2. Равновесный состав газообразных (а) и конденсированных (б) продуктов плазменной переработки кубовых остатков в воздушной плазме(70% Воздух : 30% ВСОК)

Увеличение массовой доли воздушного теплоносителя до 70% не приводит к существенному изменению состава газообразных продуктов, но приводит к полному исчезновению сажи C(c), HBO_2, H_3BO_3 в составе конденсированных продуктов.

Отсутствие сажи C(c) и незначительное количество CO, NO, NO_2 указывает на то, что процесс плазменной обработки ВСОК при массовой доле воздушного плазменного теплоносителя 70 % будет идти в экологически безопасном режиме.

Таким образом, на основе результатов термодинамического моделирования исследуемого процесса показано, что их обработка в виде оптимальных по составу ВСОК может обеспечить не только их одностадийную и энергоэффективную обработку в воздушной плазме, но и позволит многократно сократить объемы отходов в виде кубовых остатков.

Результаты проведенных исследований могут быть использованы при разработке энергоэффективной технологии плазменной обработки продуктов выпарки жидких радиоактивных отходов АЭС в виде кубовых остатков.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рябчиков Б.Е. Очистка жидких радиоактивных отходов. – М.: ДеЛи принт, 2008. – 512 с.
2. Туманов Ю.Н., Плазменные и высокочастотные процессы получения и обработки материалов в ядерном топливном цикле. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003. – 760 с.
3. Karengin A. G., Karengin A. A., Novoselov I. Y., Tundeshev N. V. Calculation and Optimization of Plasma Utilization Process of Inflammable Wastes after Spent Nuclear Fuel Recycling // Advanced Materials Research. – 2014. - Vol. 1040. - P. 433-436.
4. Бернадинер, М. Н. Огневая переработка и обезвреживание промышленных отходов / М. Н. Бернадинер, А. П. Шурыгин. – М.: Химия, 1990. – 304 с.

ОСОБЕННОСТИ НАНОСТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЁВ NiTi, ФОРМИРУЮЩИХСЯ ПОСЛЕ ИОННОГО ЛЕГИРОВАНИЯ Ta

Е.Ю. Шмидт[1], С.Л. Гирсова[2]

Научные руководители: доцент, д.ф.-м.н. Т.М. Полетика[2], профессор, д.ф.-м.н. Л.Л. Мейснер[1,2]

[1]Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина 36, 634050

[2]Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

Россия, Томск, пр. Академический 2/4, 634055

E-mail: shmidt.rin@yandex.ru

FEATURES OF THE NANOSTRUCTURE OF SURFACE LAYERS FORMED ON NiTi AFTER ION DOPING WITH Ta

E.Yu.Shmidt[1], S.L. Girsova[2]

Scientific supervisors: associate professor, Dr. T.M. Poletika[2], professor, Dr. L.L. Meysner[1,2]

[1]National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenina str., 36, 634050

[2]Institute of Strength Physics and Material Science SB RAS, Academichesky str., 2/4, 634055

E-mail: shmidt.rin@yandex.ru

Abstract. *The effect of ion doping with tantalum on NiTi surface nanostructure of the modified surface layers was investigated using transmission electron microscopy with INCA and Auger spectroscopy.*

Материалы с эффектом памяти формы на основе никелида титана (NiTi) имеют широкое применение в качестве материалов медицинского назначения. Для улучшения функциональных свойствх NiTi и сохранения уникальных механических свойств (сверхэластичности и эффекта памяти формы) используют различные способы модификации поверхности. Одним из эффективных методов является ионная имплантация [1], позволяющая создавать на поверхности NiTi специальных защитных слоев, которые: (а) обладают улучшенными эксплуатационными свойствами (биосовместимостью, коррозионной и усталостной стойкостью, рентгеноконтрастностью и другими), (б) минимизируют или предотвращают высвобождение токсичного для организма Ni. Целью данной работы является изучение на микро- и наноуровнях структуры поверхностных слоёв никелида титана после ионного легирования танталом.

Исследовали сплав $Ti_{49.5}Ni_{50.5}$ со структурой B2 и средним размером зерна 20 мкм. Ионную модификацию поверхности проводили на ионном имплантере «ДИАНА-3» с применением импульсных однокомпонентных пучков ионов Ta с флюенсом D = $6 \cdot 10^{17}$ $см^{-2}$ при среднем значении ускоряющего напряжения 80 кВ с частотой следования импульсов 50 Гц. Исследование дефектной структуры проводили методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе JEM 2100 (JEOL) с приставкой энергодисперсионного микроанализа (ЭДС) INCA Energy (ЦКП «Нанотех» ИФПМ СО РАН). Использовали тонкие фольги, приготовленные в геометрии “cross-section” ионным утонением на установке EM 09100 ion slicer (JEOL).

ПЭМ исследования показали, что на поверхности образцов NiTi после ионно-пучковой обработки Ta формируется обособленный ионно–модифицированный слой, включающий наружный оксидный слой и основной аморфный слой. Светлопольные ПЭМ изображения поверхностных слоев образцов после ионно-пучковой обработке можно видеть на рис. 1.

Поверхностный оксидный слой имеет толщину 25-30 нм. Установлено, что он является нанокомпозитной керамикой, содержащей смесь наноксидов TiO_2 и Ta_2O_5 стехиометрического или близкого к нему состава. Выводы о фазовом составе оксидных слоев делались на основе совме-стного анализа данных микродифракции (МД) и ЭДС. Следует отметить, что создание поверхностных керамических слоев, повышает биосовместимость, обеспечивает хорошую химическую стабильность, нетоксичность, абсорбционную способность и др. титана и сплавов на его основе.

Аморфный слой. Микро- и нанодифракция демонстрируют диффузное гало, свойственное аморфному слою. Особенностью аморфизации NiTi при высокодозной ионно-пучковой обработке является сохранение ближнего позиционного порядка, близкого к ближнему порядку B2, о чем свидетельствует присутствие на микро- и нанодифракционных картинах отражения $\{110\}_{B2,}$ т.е. имеет место аморфизация с искажениями исходного кристалла в масштабах элементарной ячейки NiTi [2].

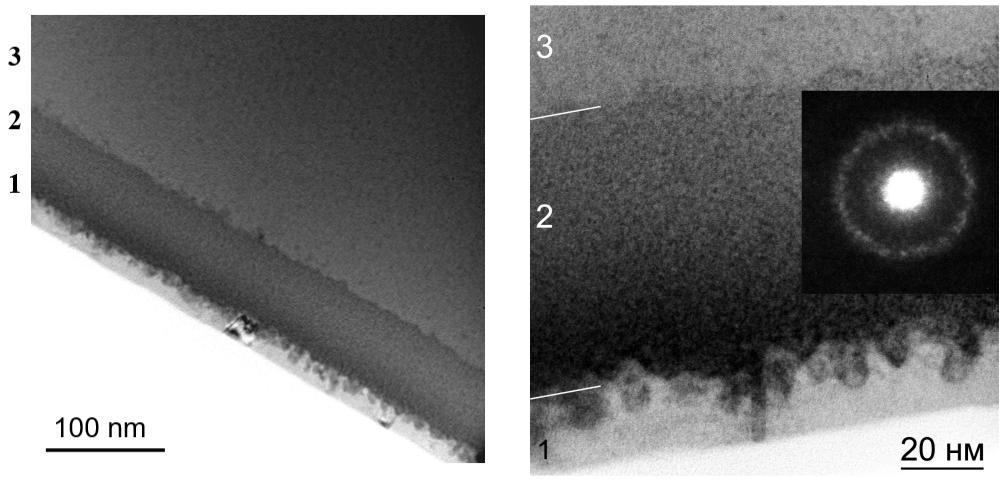


Рис. 1. Светлопольные изображения поверхностных слоев NiTi после имплантации Ta: 1 - оксидный слой; 2 - аморфный слой; 3 - приповерхностный кристаллический слой; приведена картина нанодифракции с аморфного слоя, демонстрирующая диффузное гало $\{110\}_{B2}$

Следует отметить неоднородность сорбционного контраста внутри аморфного слоя, которая позволяет разделить его по глубине на две зоны: ближе к поверхности находится более темный слой толщиной около 40 нм. и более светлый слой, толщиной до 50 нм. Согласно сорбционному контрасту для аморфного материала, в темном слое локализован более тяжелый элемент, в нашем случае - Ta. Это подтверждается данными количественного энергодисперсионого анализа по характеру изменения отношения концентрации атомов Ta, Ti и Ni (рис.2).

Важным параметром, характеризующим состояние поверхностных слоев, является содержание в них Ni. Данные ЭДС (рис. 2) свидетельствует о значительной потере Ni (от ≈ 50 ат.% до ≈ 20 ат.%), главным образом, в оксидном слое. К факторам, определяющим данный эффект, относят: а) процесс предпочтительного распыления атомов Ni, для которых скорость распыления в 3 раза выше, чем для Ti;

б) более сильные связи Ti-O, Ta-O по сравнению с Ni-O [3]. Это характерно для состава имплантированных поверхностных слоев поликристаллического NiTi [1]. Благодаря диффузии Ni от поверхности его атомы аккумулируются в областях с меньшим содержанием кислорода, что сопровождается появлением характерной «петли» на кривых изменения относительного содержания Ti и Ni по глубине по данным ЭДС (рис. 2).

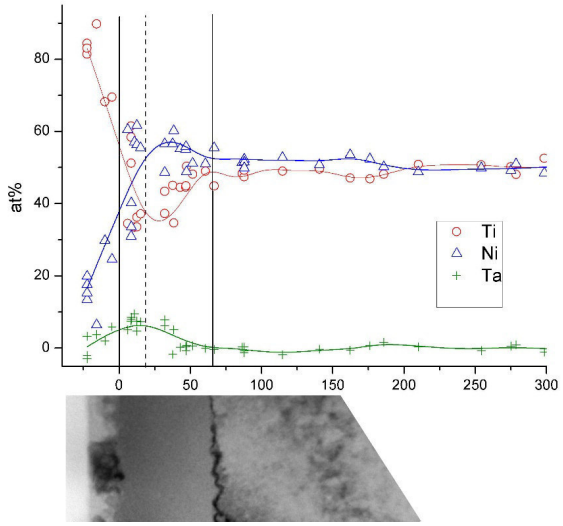


Рис. 2. Зависимость относительного содержание Ti, Ni, Ta по глубине. Приведены результаты энергодисперсионного анализа, совмещенные со светлопольным ПЭМ–изображением, демонстрирующие слой локализации атомов Ta

Таким образом, после ионного легирования Ta поверхностных слоев NiTi происходит формирование модифицированного слоя, в котором можно выделить как минимум два основных подслоя: 1) поверхностный оксидный слой (нанокомпозитная биокерамика); 2) аморфный ионно-модифицированный слой. К особенностям строения аморфного слоя следует отнести неоднородность распределения атомов основных компонентов Ti и Ni и локализацией атомов Ta. Максимальная концентрация Ta составляет ≈ 10 ат.% . Перераспределение атомов сопровождается уменьшением в 2.5 раза содержания Ni в наружном слое.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 годы, проект 23.2.1.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pogrebnjak A. D., Bratushka S. N. Shape memory effect and superelasticity of titanium nickelide alloys implanted with high ion doses // Russian Chemical Reviews. - 2013. - V. 82. - No.12. - P. 1135 - 1159.
2. V.D. Parkhomenko, S.F. Dubinin, Radiation-indused modification of NiTi with fast neutrons, Phys. Metals and Metallogr. 113. 2012. 641-662.
3. Tan L., Crone W.C. Surface characterization of NiTi modified by plasma source ion implantation // Acta Mater. 2002. V. 50. P. 4449 - 4460.

ИССЛЕДОВАНИЕ НАКОПЛЕНИЯ ВОДОРОДА В СПЛАВЕ НИКЕЛИДА ТИТАНА ПРИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОМ НАВОДОРАЖИВАНИИ.

Ю Цзиньян

Научный руководитель: ассистент кафедры общей физики В.Н. Кудияров

Томский политехнический университет,

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

E-mail: youjingyang0309@gmail.com

THE STUDY OF HYDROGEN ACCUMULATION IN THE NiTi ALLOY AT THE ELECTROLYTIC HYDROGENATIONmailto:youjingyang0309@gmail.com

You Jingyang

Scientific supervisor: assistant of General Physics department V.N. Kudiiarov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: youjingyang0309@gmail.com

mailto:youjingyang0309@gmail.com

Abstract. *The effects of solution temperature, current density, grain size and charging time on the hydrogen absorption of Ni–Ti superelastic alloy immersed in 0.9% NaCl solution have been investigated systematically by hydrogen analyzer RHEN602. For hydrogen cathodic charging under constant current density, upon increasing solution temperature and charging time, the hydrogen concentration increased. As current density increases, the hydrogen concentration initially increases rapidly, then slightly changes. The grain size of materials also has an influence on the hydrogen absorption.*

Ni-Ti сплав широко используется в промышленных и биомедицинских приложениях, потому что он обладает способностью памяти формы и сверхэластичностью [1]. Например, в ортодонтических клиниках повсеместно применяют Ni-Ti проволоку. Существует проблема водородного охрупчивания, так как адсорбция водорода приводит к разрушению и перелому Ni-Ti проволоки [2]. К примеру, при использовании зубной пасты ортодонтическая проволока поглощает значительные количества водорода, что вызывает ее охрупчивание. В слюне, содержащей хлористоводородную кислоту, водородное охрупчивание сплава также происходит [3]. Чтобы избежать такую водородную хрупкость и повысить надежность сплава в дальнейших применениях, критические условия для поглощения водорода должны быть исследованы в различных средах. NaCl водный раствор в качестве физиологического раствора, в котором Ni-Ti сплав мало поглощает водород, используется для исследований зависимости концентрации водорода, содержащего в Ni-Ti проволоке, от времени и плотности тока электролитического наводороживания при различных температурах. Тем не менее, размер зерна тоже влияет на сорбцию водорода [4].

Материалы и методика исследований. Для исследований использовались образцы никелида титана Ni-Ti размером d=1, l=30 мм. Для проведения электролитического насыщения образцов металла, разработана [5] специальная ячейка, состоящая из электролитической ячейки с блоком крепления образцов, анодом, выполненным из платины и источника тока GPS-1830D, которая позволяет

контролировать такие параметры, как положение образца, объем и температуру электролита.

Для измерения концентрации водорода, содержащегося в образцах, использовался анализаторе RHEN602 фирмы LECO.

Результаты исследований. На рисунке 1 представлены график зависимости концентрации водорода в образцах (улитромелкозернистых, УМЗ) от плотности тока электролитического наводороживания по 60 минут при комнатной температуре (25 °C), температуры тела (37 °C) и более высоких температурах (50 °C и 60 °C) и график зависимости концентрации водорода от времени насыщения в NaCl растворе.

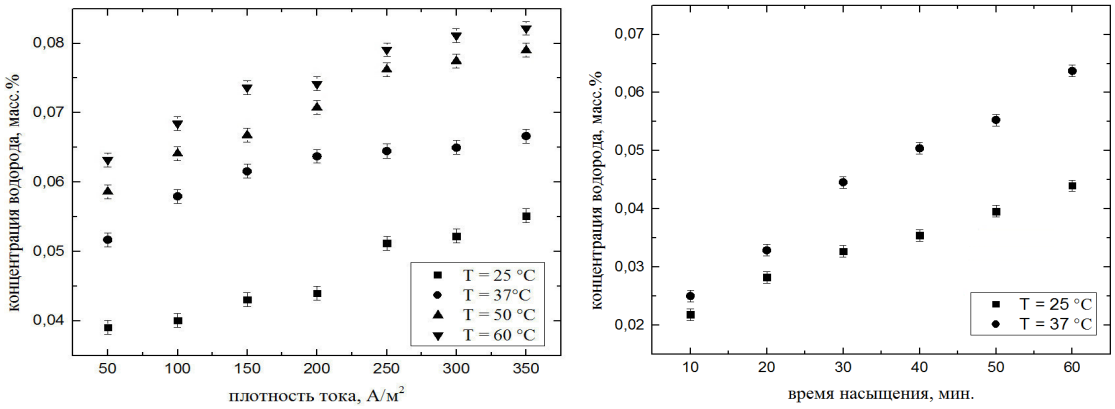


Рис. 1. Зависимость концентрации водорода от плотности тока и времени при разных температурах для УМЗ

Зависимость содержания водорода в образцах (УМЗ) от плотности имеет сложный характер. Так, при плотностях тока меньше 300 А/м^2 происходит быстрое увеличение содержания водорода при увеличении плотности тока, благодаря проникновению и накоплению водорода в пустотах кристаллической решетки, в вакансиях и в других дефектах. При дальнейшем увеличении плотностей концентрация водорода медленно увеличивается. Данное поведение характеризуется образованием гидридной фазы, препятствующей дальнейшему процессу наводороживания, благодаря чему концентрация водорода увеличивается незначительно и чем выше температура и тем быстрее образуется гидридная фаза.

В течение 60 минут концентрация водорода прямо пропорциональна времени насыщения.

Чтобы изучать влияния размера зерно на наводороживание, крупнокристаллические (К.К.) материалы были насыщены водородом при разных плотностях тока и времени (рисунок 2).

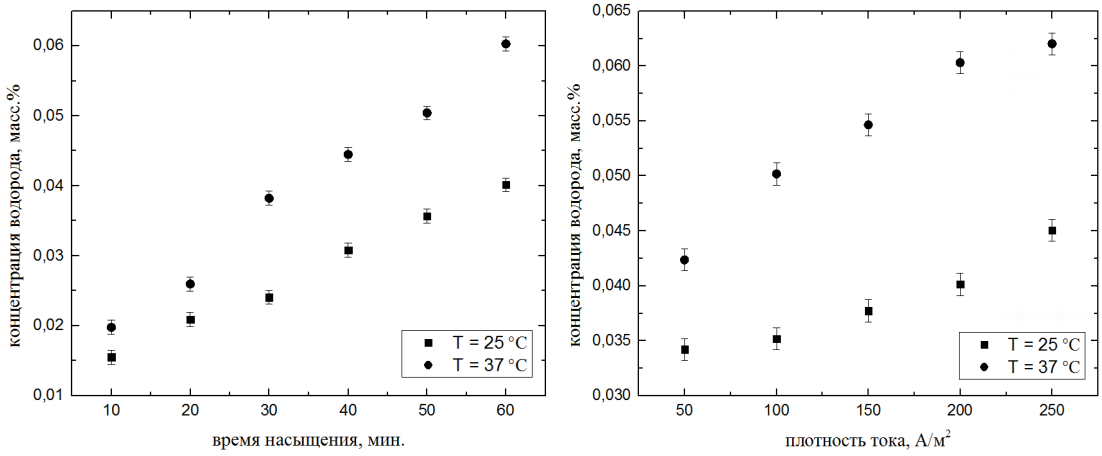


Рис. 2. Зависимость концентрации водорода от плотности тока и времени для К.К.

В интервале плотности тока от 50 А/м^2 до 250 А/м^2 наблюдается линейная зависимость содержания водорода в материале от плотности тока. Эффективность наводороживания растет с увеличением плотности тока, так как это является ключевым параметром, определяющим интенсивность миграции ионов водорода к катоду. Концентрация водорода в образцах тоже увеличивается по времени насыщения.

Сравнение КК и УМЗ представлено на рисунке 3.

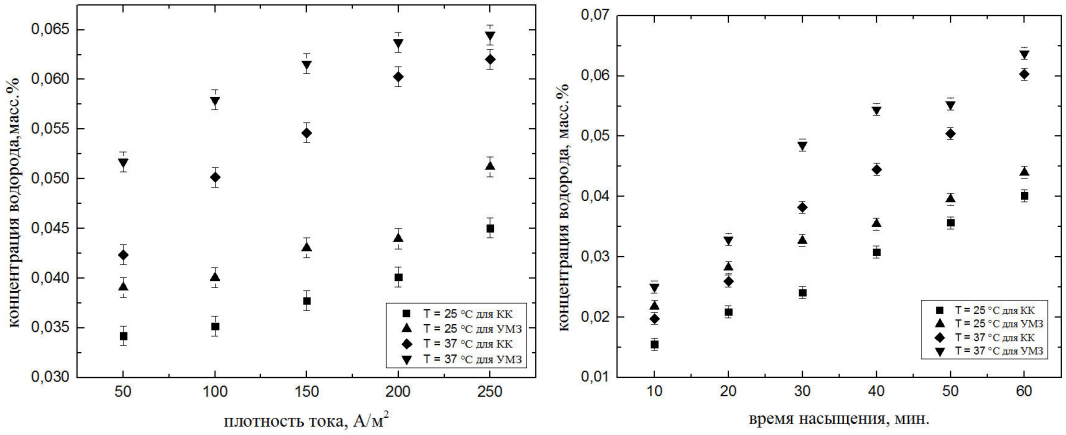


Рис. 3. Сравнение КК и УМЗ

По сравнению с образцами УМЗ в данном случае крупнокристаллические (К.К.) материалы Ni-Ti поглодили менее водород. Отличие КК от УМЗ объясняется тем, что УМЗ материалы имеют большую протяженоять дефектов кристаллической решётки (дислокаций и вакансий) в объёме зерен, которые являются ловушками для водорода.

Заключение. В настоящей работе разработана установка для поддержания постоянной температуры электролита при электролитическом наводороживании. Проведено наводороживание образцов никелида титана при температурах 25°C, 37°C и 60°C. Установлены зависимости концентрации водорода от плотности тока и времени наводороживания. Рассмотрено влияние размера зерно материала на наводороживание.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Humbeeck JV, Stalmans R, Besselink PA. Shape memory alloys.In: Helsen JA, Breme HJ, editors. Metals as biomaterials. Chichester:Wiley, 1988. p. 73}100.
2. N. Wade, Y. Adachi, Z. Hosoi, Scr. Metall. Mater. 24 (6) (1990) 1051–1055.
3. K. Yokoyama, K. Kaneko, T. Ogawa, K. Moriyama, K. Asaoka, J. Sakai,Biomaterials 26 (2005) 101–108.
4. Гельд П.В. Водород в металлах и сплавах. - М.: Металлургия, 2007. - 272 с.
5. Цыбенко А. О., Кудияров В. Н. Ячейка для электрохимического насыщения водородом [Электронный ресурс] // Перспективы развития фундаментальных наук: Сборник научных трудов IX Международной конференции студентов и молодых учёных, Томск, 24-27 Апреля 2012. - Томск: ТПУ, 2012 - С. 264-266 - 1 электрон. опт. диск (CD-ROM).

РАСЧЕТ ВОДОРОД-СОРБЦИОННОЙ ЕМКОСТИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Ян Ин

Научный руководитель: ассистент, Гулидова Людмила Владимировна

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: yanginglady1994@gmail.com

CALCULATION OF HYDROGEN SORPTION CAPACITY OF CARBON NANOTUBES

Yang Ying

Scientific Supervisor: Assistant L.V. Gulidova

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenina str., 30, 634050

E-mail: yanginglady1994@gmail.com

***Abstract**. Through the establishment of geometric model expect the ability of hydrogen adsorption in carbon nanotubes, in the process of calculation consider the influence of the structural characteristics and stacking manner of carbon nanotubes on the amount of hydrogen adsorption, calculate the mass fraction of hydrogen adsorption under different conditions. The paper introduces calculation process of hydrogen adsorption capacity of carbon nanotubes, the structural characteristics and accumulation mode how to influence the calculation method.*

Для решения основной проблемы при изучении углеродных материалов-накопителей водорода, а именно плохой повторяемости экспериментальных результатов, необходимо проводить расчеты с применением разнообразных моделей сорбции водорода. Наиболее простой является геометрическая модель с учетом структурных характеристик материала. Данная модель не требует больших затрат и применения мощной вычислительной техники, а также сложного математического аппарата, что является несомненным преимуществом, хотя и не устанавливает влияния на процесс сорбции химических и физических воздействий.

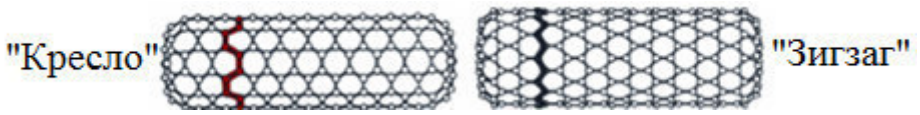


Рис. 1. Нанотрубки с конфигурацией «зигзаг» и «кресло»

На водород-сорбционную емкость углеродных нанотрубок влияют такие факторы как хиральность, места локализации водорода, количество стенок, наличие открытых или закрытых нанотрубок. Хиральность нанотрубок по виду кромки торцов с соответствующей конфигурацией представлены на рис. 1 [1].

По расчетам, в 1 г порошка нанотрубок (массовая доля нанотрубок в образце составляет 90%) количество молекул углерода составляет $4.52*10^{22}$. Если принять средний диаметр нанотрубок равным 19.5 Å, то по окружности трубки укладывается 26 шестигранников.

По расчетам, в 1 г порошка нанотрубок (массовая доля нанотрубок в образце составляет 90%) количество молекул углерода составляет $4.52*10^{22}$. Если принять средний диаметр нанотрубок равным 19.5 Å, то по окружности трубки укладывается 26 шестигранников.

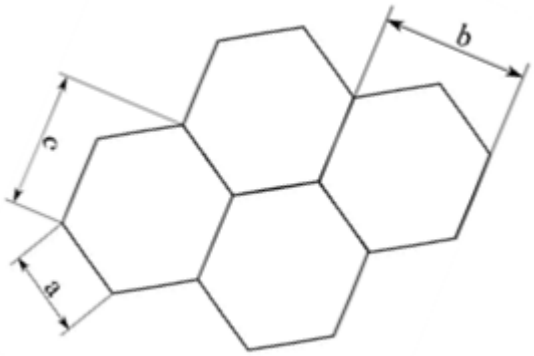


Рис. 2.Структура графеновой поверхности и параметры решетки

Соответствующие параметры решетки представлены на рис.2. Длина связи C-C составляет 1.42 Å [2] , высота гексагона b=2.46 Å, а величина продольного параметра составила 2,13 Å. При такой конфигурации суммарная длина всех нанотрубок типа «зигзаг» в образце составляет $1,86*10^{21}$ Å, а для типа «кресло» - $2,15*10^{21}$ Å.

Известно, что газокинетический диаметр молекулы водорода составляет 2.96 Å [3], поэтому для расчетов молекула будет представлена в форме шара. На рис. 3 в качестве примера приведен жгут, состоящий из 37 нанотрубок, и указаны возможные места сорбции примеси водорода.

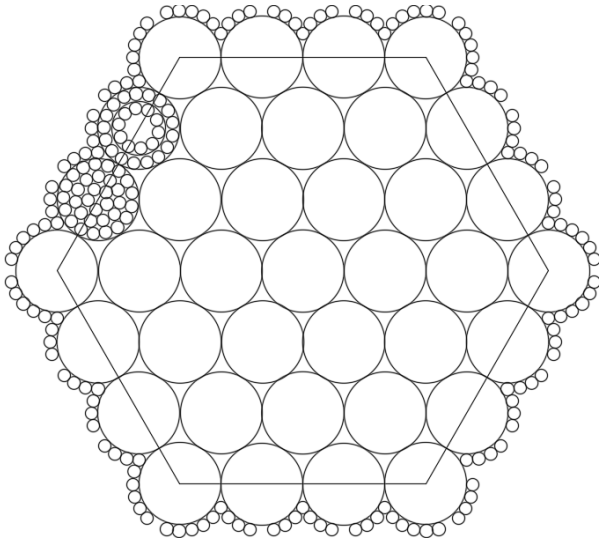


Рис.3 Схематичное изображение примеси водорода в жгуте из 37 нанотрубок

Из рис. 3 видно, что одностенная нанотрубка (ОУНТ) может сорбировать 33 молекулы водорода в поперечном сечении, а двустенная нанотрубка (ДУНТ) 27 молекул водорода. Исходя из параметров системы жгутов нанотрубок, рассчитаны удельные коэффициенты сорбции водорода (в массовых долях) открытых и закрытых нанотрубок, в зависимости от хиральности. Влияние соотношения одностенных и двустенных открытых нанотрубок на концентрацию поглощенного водорода представлено на рис.4.

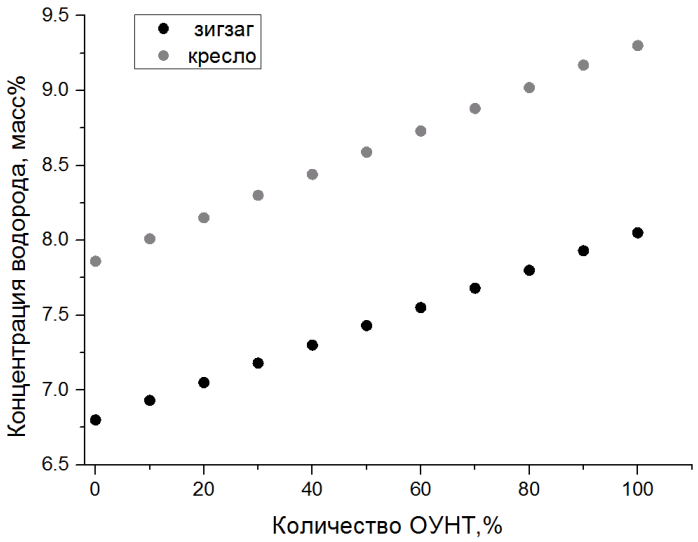


Рис.4 График зависимости концентрации поглощенного образцом водорода от количества ОУНТ в материале.

В случае закрытых нанотрубок сорбция осуществляется только продольной поверхностью и полусферическими торцами. Торцы, закрывающие нанотрубки, препятствуют объемной сорбции. Таким образом, поверхностная сорбция водорода для типа «зигзаг» составила 1.158 масс%, а для типа «кресло» 1.342 масс%. Торцы нанотрубок сорбируют 2.065×10^{-20} масс%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Budyka M. F. Bond lengths and diameters of armchair single wall carbon nanotubes / M. F. Budyka, T. S. Zyubina, A. G. Ryabenko, S. H. Lin, A. M. Mebel // Chem. Phys. Lett. — 2005. — V. 407, №4-6. — P. 266.
2. Kuznetsova A. Enhancement of adsorption inside of single-walled nanotubes: opening the entry ports / A. Kuznetsova, D. B. Mawhinney, V. Naumenko, J. T. J. Yates, J. Liu, R. E. Smalley // Chem. Phys. Lett. — 2000. — V. 321, №3-4. — P. 292
3. Веркин Б. И., Прихотько А. Ф. Криокристаллы.— Киев: Наукова думка, 1983. — 527 с.
4. Stan G. Uptake of gases in bundles of carbon nanotubes / G. Stan, M. Bojan, S. Curtarolo, S. M. Gatica, M. W. Cole // Phys. Rev. B — 2000. — V. 62, №3. — P. 2173Веркин Б. И., Прихотько А. Ф. Криокристаллы.— Киев: Наукова думка, 1983. — 527 с.
5. Mawhinney D. B. Surface defect site density on single walled carbon nanotubes by titration / D. B. Mawhinney, V. Naumenko, A. Kuznetsova, J. T. Yates Jr, J. Liu, R. E. Smalley // Chem. Phys. Lett. — 2000. — V. 324, №1-3. — P. 213.

Научное издание

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК

Сборник научных трудов
XIII Международной конференции студентов, аспирантов
и молодых ученых

Издано в авторской редакции

Компьютерная верстка С.А. Поробова

Редактор Г.А. Воронова, И.А. Курзина

Тираж 100 экз.

Национальный исследовательский
Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
Издательства Томского политехнического
университета сертифицирована в соответствии с
требованиями ISO 9001:2008
. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30
Тел./факс: 8(3822)56-35-35, www.tpu.ru